

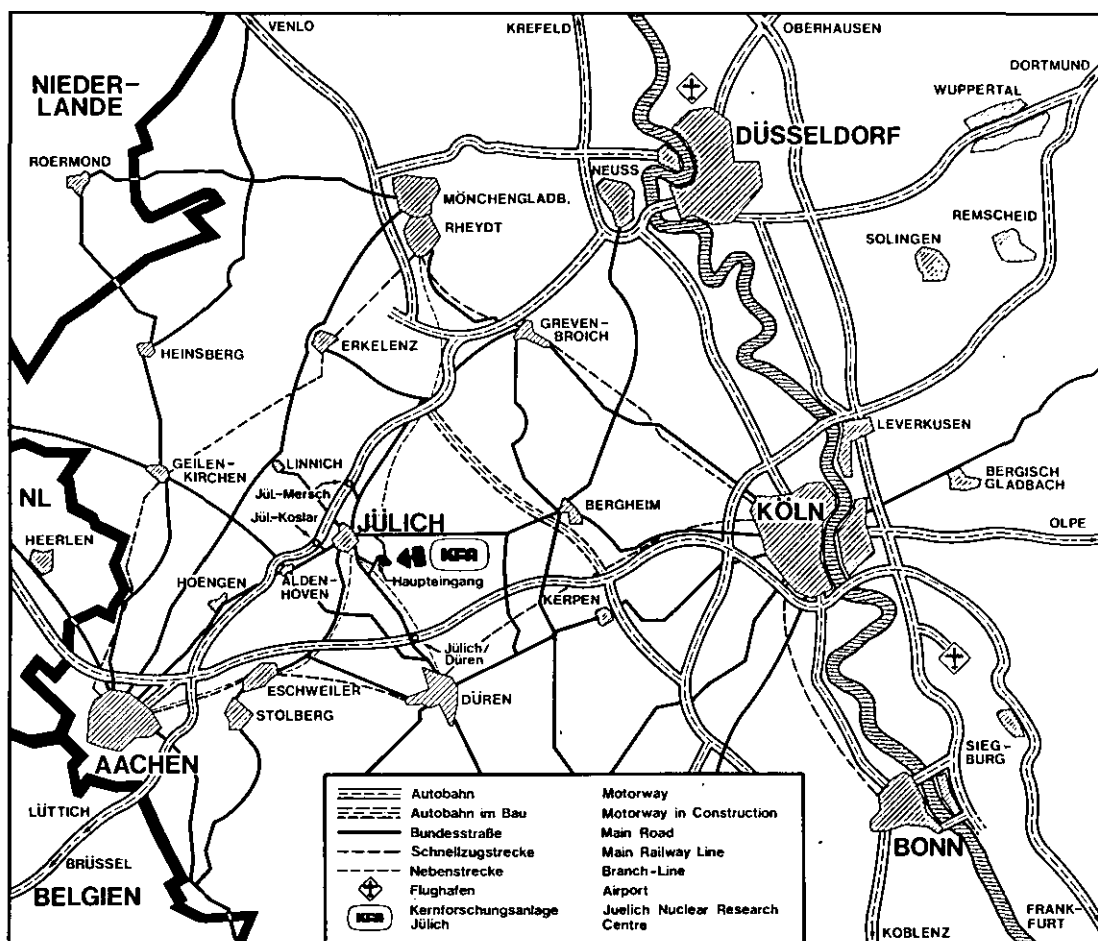


KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

**Fachseminar zur Wiederaufarbeitung und
Entsorgung im Thorium-Brennstoffkreislauf**

26. - 27. Oktober 1978

**JÜI - Conf - 30
Februar 1979
ISSN 0344-5798**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Jül - Conf - 30

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Fachseminar zur Wiederaufarbeitung und Entsorgung im Thorium-Brennstoffkreislauf

26. - 27. Oktober 1978

INHALT

	Seite
Dr. Engelmann	
Begrüßung	1 - 5
E. Merz	
Einführung: Wo stehen wir heute beim HTR-Brennstoff- kreislauf?	6 - 12
H. Tischer, K. Hartmann, N. Hoogen, P. Schmidt	
Einsatzmöglichkeiten des Wirbelschichtverbrennungs- verfahrens im Head End einer Großanlage zur Wieder- aufarbeitung von HTR-Brennelementen	13 - 27
E. Zimmer, G. Schröder, H.-J. von Wachtendonk	
Verfahrenstechnische Probleme der Wiederaufarbeitung	28 - 41
U. Wenzel, C. L. Branquinho, D. Herz, G. Ritter	
Reinigung der Produktströme der Thorium-Uran-Brenn- element-Wiederaufarbeitung von Neptunium und Pluto- nium	42 - 58
P. Naefe, B. Müller	
Verfahren und Anlagen zur Herstellung von ²³³ U-hal- tigen Brennstoffkernen	59 - 70
E. Barnert, W. Bolt	
Komponenten für eine refabrikationsgerechte Anlage zur Beschichtung von HTR-Brennstoffen	71 - 84
H. Barnert-Wiemer, H. Hackfort, M. Heidendeal, J. Patay, H. Vygen	
Abgasreinigung in der Wiederaufarbeitung von Kern- brennstoffen	85 - 103
St. Halaszovich, R. Odoj	
Spaltproduktverglasung nach dem FIPS-Verfahren ...	104 - 116
R. Odoj	
Prozeßchemie bei der Spaltproduktverfestigung	117 - 125
H. Brücher	
Untersuchungen von Technologien zur Behandlung und Sicherstellung von radioaktiven Abfällen sowie ab- gebrannten AVR-Brennelementen unter dem Aspekt der Sicherheit	126 - 140
B. G. Brodda, P. Filß, H. Kirchner, K. Kroth, H. Lammertz, W. Schädlich (ICT)	
W. Brocke, K. Bürger, H. Halling, K. H. Watzlawik (ZEL)	
K. Pütz (Beratungsbüro für techn. u. wiss. Prozeßtech- nik)	
Prozeßanalytik am Beispiel einer THTR-Wiederaufarbei- tungs-Versuchsanlage	141 - 175

BEGRÜSSUNGSANSPRACHE

von

Dr. P. Engelmann, Vorstandsmitglied der KFA-Jülich

Das Fachseminar zur Wiederaufarbeitung und Entsorgung im Thorium-Brennstoffkreislauf hat ein überraschend großes Interesse geweckt, über das wir uns sehr freuen. Wie der Name "Fachseminar" andeutet, soll nicht eine übergreifende Darstellung aller Probleme des Thorium-Brennstoffkreislaufes gegeben werden. Der primäre Zweck dieses vom Institut für Chemische Technologie ausgerichteten Seminares soll es vielmehr sein, über Schwerpunkte und Ergebnisse der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zu berichten. Ich möchte einige allgemeinere Fragestellungen ansprechen, die mit dem Thema des Seminars in Zusammenhang stehen und dabei einige Worte sagen zum Potential des Thorium-Kreislaufs und zu den derzeitigen Überlegungen zur Verminderung des Proliferationsrisikos.

Von den in der Natur vorkommenden Isotopen ist im wesentlichen nur das Uran-235 durch thermische Neutronen spaltbar. Leider ist dieses Isotop sehr selten, so daß eine langfristige Nutzung der Kernenergie auf der Basis der Spaltung des Uran-235 allein nicht möglich wäre. Man hat jedoch schon sehr frühzeitig erkannt, daß einige andere, wesentlich häufigere Isotope wie U-238 und Th-232 durch Neutroneneinfang und nachfolgende Beta-Zerfallsprozesse im Reaktor selbst in spaltbare Isotope umgewandelt werden können. Dies hat in der Folge zur Entwicklung des Uran-Plutonium-Brennstoffkreislaufs einerseits und des Thorium-Uran-Brennstoffkreislaufs andererseits geführt, wobei sich heute der Uran-Plutonium-Brennstoffkreislauf technisch in einem wesentlich fortgeschritteneren Stadium befindet. Da es auf der Welt aber etwa ebensoviel Thorium gibt wie Uran ist es vernünftig, auch das Thorium zur Erweiterung unserer Kernbrennstoffvorräte heranzuziehen.

Der aus Thorium erzeugte Spaltstoff Uran-233 hat vor allem im thermischen Neutronenspektrum bessere Eigenschaften als Plutonium, das wiederum in den Schnellen Brütern unschlagbar ist. So bietet sich eine sinnvolle Arbeitsteilung in der Weise an, daß das in

Leichtwasserreaktoren entstehende Plutonium als Spaltstoff in Schnellen Brütern eingesetzt wird, während das Uran-233 in thermischen Reaktoren zum Einsatz kommt. Hierbei ist die Nutzung von Uran-233 in Hochtemperaturreaktoren besonders attraktiv und wirtschaftlich. Wenn es gelingt, den Thorium-Uran-Brennstoffkreislauf in absehbarer Zeit zu schließen, so ist das Einsparpotential an Kernbrennstoffen beim Hochtemperaturreaktor während einer Periode von nahezu 100 Jahren etwa ebenso groß wie das des Schnellen Brüters. Es lohnt sich also durchaus, die Variante Thorium-Uran neben der bereits etablierten Variante Uran-Plutonium ernsthaft zu verfolgen.

Die Arbeiten zur Schließung des Thorium-Uran-Brennstoffkreislaufs sind in verschiedenen Ländern mit großem Elan begonnen worden. Heute stehen mit dem Thorex-Prozeß, dem Verbrennungs-Head-End und speziellen Verfahren zur Abgasbehandlung und zur Konditionierung der radioaktiven Spaltprodukte für die Endlagerung bereits im Labor- bzw. Technikumsmaßstab erprobte technische Lösungen zur Verfügung. Die Verknüpfung der Einzelschritte zu einer Gesamtanlage und die Umsetzung in den Fabrikmaßstab steht jedoch noch aus.

Die Chemie, die bei der Entdeckung der Kernspaltung eine sehr große Rolle gespielt hatte, wurde im weiteren Verlauf der kerntechnischen Entwicklung etwas vernachlässigt, weil die technischen Schwierigkeiten, die man bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus kommerziellen Kraftwerken haben würde, zunächst auch von den Chemikern selbst teilweise unterschätzt worden sind. Die starke Strahlung und die Kritikalitätsprobleme haben, wie Sie alle wissen, die Handhabung und damit die ganze Prozeßführung wesentlich erschwert. Hinzu kamen die Effekte der Radiolyse, mit denen die Chemiker früher natürlich nicht vertraut waren. So gab es nach Anfangserfolgen Rückschläge, die zu einer starken Verlangsamung der Umsetzung der Wiederaufarbeitung in die chemische Großtechnik geführt haben, und man ist praktisch erst seit wenigen Jahren technisch in der Lage, größere Wiederaufarbeitungsanlagen für Brennelemente aus kommerziellen LWR zu bauen und zu betreiben. Leider hat dieser an sich nicht gravierende Zeitverzug in eine Phase geführt, in der die Wiederaufarbeitung zu einem Politikum geworden ist. Sie ist heute verknüpft mit dem Problem der Akzeptanz der Kernenergie allgemein und dem Problem der Proliferation.

Die Akzeptanzproblematik, mit der wir nunmehr seit etwa 4 Jahren leben, führt zu großen Schwierigkeiten bei der Standortfindung und

zu einer Komplizierung der Anlagen durch erhöhte Genehmigungsauf-
lagen. Hierdurch werden Anlagen wie das nukleare Entsorgungszentrum
in Gorleben sehr kompliziert und teuer werden. Vor diesem Hinter-
grund scheut man sich, neue, bisher nicht erprobte Brennstoffkreis-
läufe überhaupt ins Gespräch zu bringen, und viele Stellen - sowohl
bei der öffentlichen Hand wie auch bei den Energieversorgungsunter-
nehmen - sind der Meinung, daß man sich in dieser Situation auf den
Uran-Plutonium-Kreislauf beschränken solle. Dies gilt nicht nur für
Deutschland; sondern zunehmend auch für eine Reihe anderer Länder,
die in der Entwicklung des U-Pu-Brennstoffkreislaufs weit fortge-
schritten sind, wie z.B. Großbritannien und Frankreich. Anderer-
seits zeigen Länder wie z.B. Brasilien wegen ihrer großen Thorium-
vorräte verstärktes Interesse an diesem Kreislauf und setzen dabei
Hoffnungen auf unsere Arbeiten.

Die Debatte über Proliferationsprobleme, die vor etwa 2 Jahren ein-
gesetzt hat, hat die Wiederaufarbeitung zunächst einmal gänzlich
infragegestellt. Inzwischen scheinen hier aber Fortschritte in
Richtung einer pragmatischeren Beurteilung der Dinge erzielt worden
zu sein und die technischen Argumente scheinen wieder mehr Gehör
zu finden. Es gibt eben drei gute Gründe, die für eine Wiederauf-
arbeitung von abgebrannten Brennelementen sprechen, und an denen
man nicht vorbeikommt :

1. Sie ist die ökonomischere Lösung, da durch Abtrennung von Uran
und Plutonium wertvolle Energierohstoffe genutzt und nicht weg-
geworfen werden. Sie ist außerdem notwendige Vorstufe für eine
spätere Brütereinführung.
2. Wenn weltweit alles in Leichtwasserreaktoren entstehende
Plutonium mit den abgebrannten Brennelementen gelagert wird,
so sammeln sich große Plutoniummengen an, die ein erhebliches
Mißbrauchsrisiko mit sich bringen. Wenn man dagegen das ent-
stehende Plutonium sofort wieder abbrennt und im Reaktor spaltet,
kann die Umlaufmenge kleingehalten werden.
3. Durch Wiederaufarbeitung und Aktinidenabtrennung verringert sich
der Anteil der langlebigen Rückstände und die langlebige Radio-
toxizität kann um einen Faktor 10 reduziert werden.

Hält man an der Wiederaufarbeitung fest, so muß man die Frage stellen,
wie hierbei die Möglichkeit des Mißbrauchs von Spaltstoffen minimiert
werden kann. Es ist das Ziel von INFCE, Lösungen für dieses Problem

zu finden. Hierbei ist man sich inzwischen darüber im klaren, daß es keinen Brennstoffkreislauf gibt, der von der Technik her absolut proliferationsresistent wäre. Man versucht deshalb vielmehr, mit einer Palette von Maßnahmen organisatorischer, institutioneller und technischer Art die Gefahr des Mißbrauchs von Spaltstoffen auf ein akzeptables Niveau herabzudrücken. Hauptziel der Bemühungen scheint z.Zt. zu sein, die Einrichtungen der friedlichen Kernenergienutzung so zu gestalten, daß der Zusatzaufwand an Zeit und Geld, den eine Regierung nach dem Beschluß des Mißbrauches erbringen müßte bis sie die erste Bombe verfügbar hat, möglichst groß wird. Graduelle Unterschiede erhalten dadurch Gewicht. Die Chemiker sind herbei aufgefordert zu überlegen, wie durch geeignete Führung des Brennstoffkreislaufs, vor allen Dingen des Aufarbeitungsprozesses erreicht werden kann, daß die Spaltstoffe nie in reiner, hochkonzentrierter Form vorliegen bzw. zugänglich sind.

Von verschiedenen Seiten war erwartet worden, daß durch die Proliferationsdiskussionen der Thorium-Kreislauf einen erheblichen Auftrieb gewinnen könnte. Diese Erwartung hat sich nur bedingt erfüllt. Zwar wird wieder verstärkt darüber nachgedacht, auch andere Systeme als den Hochtemperaturreaktor im Thorium-Uran-Kreislauf zu fahren, jedoch hat die Proliferationsdiskussion insgesamt auch die Arbeiten zur Schließung des Th/U-Kreislaufes gebremst, insbesondere in den USA.

Im Hinblick auf die Proliferationsfragen kann man heute zum Uran-Thorium-Zyklus als alternativem Brennstoffzyklus folgende Aussagen machen :

- Im offenen Kreislauf bringt der Th-Einsatz für LWR/HWR keine Vorteile; beim HTR ist der Uranverbrauch dem des LWR bei geschlossenem U/Pu-Zyklus gleich.
- Im geschlossenen Kreislauf ermöglicht der Th-Einsatz deutliche Vorteile gegenüber dem U/Pu-Zyklus in der Uranausnutzung bei allen thermischen Reaktorsystemen.
- Der Th-Einsatz eröffnet eine Reihe zusätzlicher Möglichkeiten für nationale Brennstoffkreislaufstrategien und zur Brennstoffversorgung bis hin zum Uranexport (z.B. als "denaturiertes Uran", d.h. U 233/U 238 mit nicht waffengeeignetem U 233-Gehalt, das für Reaktorbrennelemente geeignet ist).

- Die Proliferationsresistenz des U/Pu und Th/U-Zyklus ist an einzelnen Punkten des Kreislaufs unterschiedlich, insgesamt jedoch vergleichbar.
- Auch der denaturierte Th-Zyklus sichert die Proliferationsresistenz nicht völlig, jedoch ermöglicht er eine bemerkenswerte graduelle Erschwerung der Proliferation und kann daher für eine Übergangsperiode an Interesse gewinnen. Hierauf wird vor allem von den USA hingewiesen.

Als Ergebnis der derzeitigen INFCE-Überlegungen zeichnet sich ab, daß der Handel mit hochangereichertem Uran-235 sehr eingeschränkt werden wird. Die Versorgung mit 93 %igem U-235, das beim Hochtemperaturreaktor als Referenzbrennstoff vorgesehen ist, erscheint derzeit nicht gewährleistet, so daß man ggf. gezwungen ist, Übergangslösungen mit niedriger angereichertem Uran zu suchen. Hierbei müssen dann ggf. Wege gesucht werden, die eine Wiederaufarbeitung nicht zu sehr erschweren. Es muß jedoch mit erhöhten Anforderungen an die Chemie der Wiederaufarbeitung und Abweichungen von den bisher ins Auge gefaßten Prozeßabläufen gerechnet werden.

Vor diesem Hintergrund erhalten die Arbeiten des Instituts für Chemische Technologie, über die auf dieser Seminarveranstaltung berichtet werden wird, besonderes Gewicht. Ersten Erfolgen stehen noch viele Aufgaben gegenüber. Ich hoffe, daß es trotz aller Schwierigkeiten gelingt, weiterhin stetig an der Schließung des Thorium-Uran-Zyklus zu arbeiten mit dem Ziel, diese Technik schrittweise so zu entwickeln, daß in der Bundesrepublik etwa um das Jahr 2010 eine dem nuklearen Entsorgungszentrum Gorleben entsprechende Anlage für die Thorium-Wiederaufarbeitung gebaut werden kann. Die Schließung des vorlaufenden Uran-Plutonium-Brennstoffkreislaufs und die Lösung der Entsorgungsfrage für die Leichtwasserreaktoren sehen wir als eine Voraussetzung für die Arbeiten zur Wiederaufarbeitung für fortgeschrittene Reaktorsysteme an. Deshalb werden wir auch an dringenden Aufgaben für den Uran-Plutonium-Zyklus mitarbeiten, eine Reihe von Aufgaben im Zusammenhang mit dem Entsorgungszentrum übernehmen und dabei die vorhandenen Erfahrungen nutzen. Ich gehe davon aus, daß das ICT zwischenzeitlich bis zu einem Drittel seiner Kapazität für diese Aufgaben bereitstellen wird. Hierbei werden wir jedoch das Ziel der Schließung des Thorium-Uran-Zyklus für den HTR nicht aus den Augen verlieren.

WO STEHEN WIR HEUTE BEIM HTR-BRENNSTOFFKREISLAUF ?

- Eine Einführung in das Tagesthema -

E. Merz

Wenn man heutzutage in Fachkreisen über den Thoriumbrennstoffkreislauf spricht, so kann man sich der mehr oder minder erschrockenen Aufmerksamkeit seines Gegenübers gewiß sein. Die Ursache dafür entspringt allerdings ganz verschiedenen Triebkräften. Der Personenkreis läßt sich grob in drei Gruppen unterteilen :

- Einmal in solche Leute, die ziemlich gut Bescheid wissen über die Diskussionen um den Einsatz alternativer Brennstoffzyklen mit einer angeblich höheren Proliferationsresistenz im Rahmen der weltweit laufenden Untersuchungen zu INFCE. Hier trifft man überwiegend auf eine ablehnende Haltung, denn es ist unbestritten, daß ein denaturierter Brennstoffkreislauf auf der Basis eines gemischten $^{233}\text{U}/\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Einsatzes allenfalls punktuelle Vorteile einer Abzweigungsresistenz aufweist [1]. Insgesamt betrachtet, bergen beide Brennstoffkreisläufe das gleiche Mißbrauchsrisiko in sich.

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß sich Thorium als Brutmaterial in verschiedenen Reaktorsystemen einsetzen läßt, auch als sog. Brutmantel in Schnellen Brutreaktoren [2]. Insofern handelt es sich bei dem kürzlich gemachten Vorschlag, den SNR-300 in Kalkar zu einem "Plutoniumbrenner" umzufunktionieren um keine neue Erkenntnis, sondern um eine wohlbekannte prinzipielle Möglichkeit. Die Zweckmäßigkeit einer Realisierung im SNR-300 ist jedoch wenig sinnvoll; sie würde eine völlige Neukonzeption der Anlage mit ungewissem Ausgang bedeuten.

- Eine zweite Personengruppe anerkennt das zweifellos vorhandene Rohstoffpotential, das in dem Brutstoff Thorium langfristig steckt sowie die ebenfalls existierenden leichten Vorteile des Spaltstoffs U-233 in neutronenphysikalischer, chemischer und verarbeitungstechnischer Hinsicht. Da sich diese marginalen

Vorzüge kurzfristig jedoch kaum ausnutzen lassen, wird man vorwiegend mitleidig in die Kategorie der Exoten unter den Kerntechnikern eingereiht.

- Schließlich gibt es drittens die Verfechter des Hochtemperaturreaktors, die von Anfang an ihren Reaktortyp und den Thoriumkreislauf als eine Einheit verstehen. Zweifellos verspricht dieser Reaktortyp eine besonders wirtschaftliche Betriebsweise bei Einsatz eines geschlossenen Th-²³³U-Brennstoffkreislaufes [3].

Es muß an dieser Stelle noch einmal klar zum Ausdruck gebracht werden, daß die nachweislich vorhandenen, allerdings nicht allzu großen Vorzüge des Thoriumbrennstoffkreislaufes, nicht HTR-spezifisch sind; sie lassen sich mehr oder minder gut auch in allen anderen Reaktorsystemen nutzen. Der entscheidende Nachteil sei jedoch sogleich nachgeschoben: Will man sich an den kleinen Vorteilen echt bereichern, benötigt man zwingend nicht nur eine geschlossene Brennstoffkreislauftechnologie, nämlich die des U-Pu-Zyklusses, sondern gleich zwei. Neben der sog. PUREX-Technologie bedarf es zusätzlich des Einsatzes der entsprechenden THOREX-Technologie. Auf einen reinen Brutstoff allein läßt sich nun mal keine brauchbare Spaltstoff-Versorgungsstrategie aufbauen.

Bei den großen Sorgen, die die deutsche Industrie heute bei der Realisierung der LWR-Wiederaufarbeitung hat, darf es nicht wundernehmen, wenn sie sich in den nächsten 10 Jahren ausschließlich auf den Uran-Plutoniumkreislauf konzentriert und sich dem Thoriumbrennstoffkreislauf gegenüber abweisend verhält. Der Thoriumkreislauf rangiert eindeutig an zweiter Stelle. Er stellt eine langfristige Alternative zum Plutoniumkreislauf in Verbindung mit Brutreaktoren bzw. Hochkonvertern dar. In den kommenden 20 Jahren ist er noch keine echte Alternative.

Diese Ausführungen dürfen allerdings nicht in der Weise mißverstanden werden, daß die längerfristigen Erfolgsansichten des Thoriumeinsatzes in Zweifel gezogen werden sollen; ganz im Gegenteil. Die Zeit arbeitet für die wachsende Wertschätzung des Thoriumeinsatzes in allen Kernkraftwerksreaktoren und zwar weltweit. Es werden sich aus den INFCE-Aktivitäten zwar keinesfalls die unrealistischen Hoffnungen der Initiatoren dieser umfassenden Studie für eine proliferationssichere Brennstoffkreislaufstrategie

beweisen lassen, was man jedoch zweifelsohne lernen wird, ist eine objektivere Bewertung der unterschiedlichen Systeme. Hier wurden in der Vergangenheit vorschnell Behauptungen festgeschrieben, die nicht in vollem Umfange richtig sind. Die Gründe dafür sind mannigfaltig, sie sollen hier nicht näher analysiert werden.

WO STEHEN WIR NUN HEUTE BEIM HTR-BRENNSTOFFKREISLAUF MIT SEINEM THORIUM-REFERENZBRENNSTOFF ?

Die Antwort auf diese Frage soll in einer gerafften Zusammenfassung in 10 Thesen gegeben werden :

1. Man verfügt beim Thoriumkreislauf heute über ein weit besseres Wissen als gemeinhin angenommen wird. Die grundsätzliche Realisierbarkeit einer Wiederaufarbeitung nach dem THOREX-Prinzip steht außer Zweifel [4]. Es liegen dazu bereits umfassende Versuchsergebnisse vor [1,4]; der Entwicklungsstand in der Bundesrepublik Deutschland ist in der folgenden Tabelle kurz zusammengefaßt.

Prozeß-Entwicklung	Kapazität der Anlage	Prozeß-Eigenschaften	Entwicklungsstand
JUPITER Head-End	2 kg Schwermetall pro Tag	Zerkleinerung des Materials für Wirbelschichtverbrennung auf Korngröße < 5 mm. Zerkleinerung für kugelförmige Brennelemente in Hammermühle. Gasgekühlter Wirbelschichtofen 30 cm Ø, Durchsatz 4 g C/cm ² · h, Restkohlenstoffgehalt < 1%.	Montage in den Heißen Zellen abgeschlossen, Funktionstests bzw. Kalterprobung im Gange.
Chemischer Trennprozeß		Auflösung von Mischoxidpartikeln kontinuierlich: Durchsatz 0,35 kg/h. Zweistufiger THOREX-Prozeß, Co-Dekontaminationszyklus mit saurer Speiselösung und anschließendem säureunterschüssigem Verteilungszyklus; wahlweise Interim-23-Fließschema mit Säureüber- bzw. -unterschub.	Detailengineering abgeschlossen. Einzelkomponenten im Bau. Montage der ersten Anlagenteile in den Heißen Zellen beginnt in Kürze.
Tail-End-Anlage zur Produktfeinreinigung	1 kg Th- bzw. U-Produkt pro 10 h	Np- und Pu-Abtrennung aus Th- und gegebenenfalls U-Prozeßstrom durch Extraktionschromatographie; stationäre Phase: polymeres Kunstharz-Trägermaterial beladen mit Triocetylamin, mobile Phase: verd. HNO ₃ .	Laborversuche in Glasapparatur abgeschlossen; halbtechnische Versuchsanlage für Heißenzellenbetrieb in Detailplanung.
VENUS	100 kg C/h ≙ 20 kg Schwermetall pro Tag	Zerkleinerung kugelförmiger Brennelemente in Hammermühle, von prismatischen Blöcken in Spezialfräse; Durchsatz 1 Block/30 min. Gasgekühlter Wirbelschichtofen 60 cm Ø, Durchsatz 45 g C/cm ² · h. Aufbrechen der SiC-Schalen durch Partikelstrahlprallmühle. Abbrand-Brutpartikel- sowie SiC-Schalenauftrennung durch Windsichten und Magnetscheidung; Nachverbrennung der inneren PyC-Beschichtung in kleinem Wirbelschichtofen. Auflösung von Abbrand- und Brutpartikeln separat und diskontinuierlich.	Komponentenerprobung im Gange bzw. bereits abgeschlossen. Konstruktiver Vorentwurf einer Gesamtanlage Ende 1977 abgeschlossen. Fortsetzung des Projektes wird ausgesetzt bis Entscheid über HTR-Markteinführung gefallen.
ARTHUR	Äquivalent 5000 MWe HTR-Kraftwerkskapazität	Luftgekühltes Zwischenlager für block- bzw. kugelförmige Brennelemente: Vorentwurfsplanung für Verbrennungs-Head-End mit gasgekühltem Wirbelschichtofen, Umrüstung der WAK-Einrichtungen auf THOREX-Prozeß. Auflistung erforderlicher FE-Arbeiten; vorläufige Kosten- und Sicherheitsanalyse.	Studie abgeschlossen.

Außerdem lassen sich für eine industrielle Realisierung viele Parallelen aus der PUREX-Wiederaufarbeitungstechnologie ziehen. Die nicht unerheblichen Mengen an U-233, die heute in mehreren Atomwaffenstaaten vorwiegend für militärische Zwecke vorhanden sind, wurden alle aus bestrahltem Thorium in existierenden PUREX-Anlagen abgetrennt.

2. Neuartig und einmalig ist das sog. Head-End der graphithaltigen Brennelemente von Hochtemperaturreaktoren. Diese speziellen Brennelemente erfordern eine ziemlich aufwendige Neuentwicklung in der Eingangsstufe der Wiederaufarbeitung. Die Besonderheit ist die enge Vermengung des Brenn- und Brutstoffs mit der Graphitmoderator-Matrix. Für die beim Reaktorbetrieb erzielten neutronen-physikalischen Vorteile muß in der Wiederaufarbeitung in Gestalt der Vorabtrennung eines etwa 20-fachen Gewichtsüberschusses an Graphit ein kostspieliges "Bußgeld" bezahlt werden. Nähere Einzelheiten dazu sind dem folgenden Beitrag zu entnehmen. Nur soviel an dieser Stelle : Auch dieser Verfahrensschritt läßt sich technisch bewältigen. Allerdings der dringende Hinweis an die Reaktor- und Brennelementplaner : Je komplizierter das Brenn- und Brutstoffmanagement mit getrennten Abbrand- und Brutpartikelsystemen und mehrstoffbeschichteten Partikeln gestaltet wird, desto mehr Aufwand muß in der Wiederaufarbeitung, insbesondere in der Head-End-Stufe, getrieben werden. Grundlegende Abhilfe gegenüber der heutigen, ziemlich komplizierten Verfahrensweise ist nur dann zu erwarten, wenn es durch Modifizierung des Brennelementkonzeptes gelingen sollte, auf mechanischem Wege eine weitgehende Vorabtrennung des Matrixgraphits von den Schwermetallpartikeln zu erzielen. Auch eine Unterbringung der Abbrand- und Brutstoffpartikeln in separaten Brennelementkugeln würde eine erhebliche Erleichterung in der Wiederaufarbeitung bedeuten.
3. Trotzdem bereits außer Zweifel steht, daß die Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger HTR-Brennelemente technisch machbar ist, liegt noch ein langer Weg bis zu ihrer Demonstration im industriellen Maßstab vor uns. Die Errichtung und der längere Probetrieb einer speziellen prototypischen Anlage, etwa vergleichbar mit der Karlsruher WAK, sind unverzichtbar.

4. Wenn man es mit dem Th-Einsatz ernst meint, dürfen die angefangenen Bemühungen um die zügige Entwicklung einer Thorium-wiederaufarbeitungs-Technologie nicht eingeschränkt werden. Ende dieses Jahrhunderts sollte der Bau einer Demonstrationsanlage realisiert werden. In der Zwischenzeit muß sich die deutsche Industrie voll auf den Bau des Nuklearen Entsorgungszentrums für LWR's konzentrieren. Die erfolgreiche Demonstration der Wiederaufarbeitung für Brennelemente aus Leichtwasserreaktoren im großtechnischen Maßstab hat entscheidende Rückwirkung auf jede Brennstoffkreislauftechnologie.
5. In den nächsten 10 Jahren bedarf es gezielter Programme im FE-Bereich; Hauptträger sollten die staatlich geförderten Großforschungszentren sein. Gewarnt sei vor der Illusion, daß man auf der Basis internationaler Kooperationsverträge auf umfassende technische Entwicklungen im eigenen Land verzichten kann.

In der zweiten Hälfte der achtziger Jahre sollte die Industrie mit Vorplanungsarbeiten für eine Demonstrationsanlage beginnen. Bis dahin dürfte ein Überhang an Ingenieursplanungskapazität bei der deutschen Nuklearindustrie auftreten, der durch die zeitliche Abfolge der Realisierung des NEZ-Gorleben bedingt ist. Es träfe sich gut, diese inzwischen hochqualifizierte Ingenieurskapazität nicht wieder abbauen zu müssen, sondern sie zwischenzeitlich für den genannten Zweck zu nutzen.
6. Ein "Wegwerfzyklus" ohne Wiederaufarbeitung kann als Übergangslösung für eine HTR-Markteinführungsphase ohne weiteres akzeptiert werden. HTR-Brennelemente können relativ problemlos über ziemlich lange Zeiträume hinweg gefahrlos zwischengelagert werden. Auch eine endgültige Sicherstellung dieser Brennelemente ohne Wiederaufarbeitung ist sicherheitstechnisch ohne größeren Zusatzaufwand realisierbar; deutlich einfacher auf jeden Fall als bei allen anderen Reaktorkonzepten.
7. In den FE-Programmen der nächsten 10 Jahre dürfen experimentelle Untersuchungen zur fernbedienten Refabrikation nicht vergessen werden. Die verschiedentlich geäußerte Auffassung, derartige Entwicklungsarbeiten könnten wenigstens 10 Jahre ausgesetzt werden, sind nicht unproblematisch. Wenn es nicht gelingen

sollte, U-233 mit tragbarem Aufwand in refabrizierten Brennelementen in den Reaktor zurückzuführen, wird jede Wiederaufarbeitung sinnlos. Demzufolge haben Entwicklungsarbeiten zur Wiederaufarbeitung und Refabrikation annähernd den gleichen Stellenwert.

8. Untersuchungen zur ^{233}U -Refabrikation sollten sich mehr als bisher auf eine grundsätzliche Zielsetzung für einen Einsatz in allen Reaktortypen, und weniger HTR-spezifisch, ausrichten. Wichtig erscheint die Durchführung gezielter Bestrahlungsprogramme mit typischen Brenn- und Brutstoffzusammensetzungen, z.B. auch von ^{233}U -Pu-Th-Kombinationen. Freie Kapazitäten sind dafür in den nächsten Jahren vorhanden.
9. Teile des z.Zt. laufenden Refabrikationsprogramms verdienen übergreifendes Interesse. Die Technik der naßchemischen Kerneherstellung hat ein interessantes Entwicklungspotential für rezyklierten Spaltstoff in Brennelementen von Wasser- und Schnellbrüterreaktoren. Die Beschichtungstechnologie in Wirbelbettreaktoren andererseits zeigt erfolgversprechende Ansätze für eine Anwendung bei der radioaktiven Abfallkonditionierung.
10. Schließlich ist als letztes anzumerken, daß im Bereich der radioaktiven Abfallbehandlung nahezu ähnliche Bedingungen in beiden Brennstoffkreisläufen vorherrschen. Insofern gibt es keine spezielle Entwicklung für den einen oder anderen Kreislauf. Die laufenden FE-Arbeiten im HTR-Bereich weisen daher eine ebenso hohe Relevanz für die LWR- wie für die HTR-Entsorgung aus. Einzige Ausnahme ist die Entwicklung des sog. AKUT-Verfahrens zur Abgasbehandlung und -reinigung im Verbrennungs-Head-End.

Literatur :

- [1] E. Merz : Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe im Lichte proliferationssichere Brennstoffkreisläufe
Naturwissenschaften 65 [1978] 424

- [2] E. Merz : The Thorium Fuel Cycle
IAEA Int.Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle, Salzburg/Österreich [1977] Proc. Vol.II,37

- [3] H. Oehme : ANS Topical Meeting on Gas-Cooled Reactors
HTGR and GCFBR, Gatlinburg, Tenn., USA,
CONF-740501 [1974] 72

- [4] E. Merz : Brennstoffkreislauf beim gasgekühlten Hochtemperaturreaktor (HTR)
Chemiker-Zeitung 101 [1977] 81

EINSATZMÖGLICHKEITEN DES WIRBELSCHICHTVERFAHRENS IM HEAD-END EINER GROSSANLAGE ZUR WIEDERAUFARBEITUNG VON HTR-BRENNELEMENTEN

H. Tischer, K. Hartmann, N. Hoogen, P. Schmidt

Hochtemperaturreaktoren gehören zu den fortschrittlichen Kernreaktortypen, sie können in Zukunft entweder zur Elektrizitätserzeugung oder zur Gewinnung von Prozeßwärme eingesetzt werden. Vor Einführung eines neuen Reaktorsystems muß die Schließung des äußeren Brennstoffkreislaufes gewährleistet sein. Ein wesentlicher Bestandteil des äußeren Brennstoffkreislaufes ist die Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente.

Die Eingangsstufe einer Wiederaufarbeitungsanlage, das sogenannte Head-End, ist für die HTR-Brennelemente von besonderer Bedeutung. Das Head-End wird hier im Gegensatz zur Behandlung abgebrannter LWR-Brennelemente vom Graphit geprägt, der Moderator, Hüll- und Strukturmaterial zugleich ist. Der Graphit soll im Head-End vom Schwermetall und den Spaltprodukten getrennt werden. Auf die anderen Teilbereiche des Head-Ends wie Annahmestation, Brennelementlager, Entleerung der Brennelementflaschen, Zwischenlager für das Schwermetall und Übergabestation zur naßchemischen Aufarbeitung soll nicht näher eingegangen werden. Für diese Aufgaben können die Erfahrungen von Wiederaufarbeitungsanlagen für Leichtwasserreaktoren genutzt werden.

Wegen der experimentell bewiesenen Möglichkeit, das Verbrennungsabgas von Edelgasen, Spaltprodukten und Feinstäuben soweit reinigen zu können, daß nur noch CO_2 an die Atmosphäre abgegeben zu werden braucht und angesichts der anfallenden Graphitmengen, wurde seit Ende der 60er Jahre die Verbrennung des Graphits zu CO_2 als Trenn- und Graphitbeseitigungsverfahren aus guten Gründen favorisiert [4].

In einer 50 000 MWe Wiederaufarbeitungsanlage fallen pro Stunde ca. $1200 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$ an, das sind jährlich 16 000 t CO_2 unter Freisetzung einer Abwärme von $147 \cdot 10^6 \text{ MJ}$; diese Werte korrespondieren mit fossilen Kraftwerksleistungen von 2 bis 4 MWe. Eine einfache

Möglichkeit der Graphitabtrennung und Beseitigung auch für große Mengen schien gegeben.

Zu den anfallenden Mengen : Als Faustregel kann man sagen, daß pro installiertem HTR-MWe ein Blockbrennelement jährlich aufzuarbeiten ist. Ein Blockbrennelement entspricht etwa 115 kg Graphit, das sind ungefähr 560 Kugelbrennelemente. Bei 1000 MWe müssen im Head-End jährlich ca. 115 t Graphit verbrannt werden.

Als Verbrennungsverfahren wurde die Wirbelschichtverbrennung gewählt. Die Vor- und Nachteile der Wirbelschichtverbrennung des Brennelementgraphits sind genügend dargestellt worden [1,6,8].

Der Stand der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Wirbelschichtverbrennung als Head-End-Prozeß ist dadurch gekennzeichnet, daß das Head-End einer Pilotanlage zur Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen bereits montiert ist und sich in Vorbereitung zum kalten Probetrieb befindet (Projekt JUPITER). Da, bedingt durch die Aufgabenstellung, dieses Head-End nur für eine geringe Verbrennungsleistung und nur für ein Einpartikelbrennstoffsystem ausgelegt ist, können hier nur wenige Erkenntnisse für eine Großanlage gesammelt werden. So werden Untersuchungen für eine Prototypanlage durchgeführt, die einen ca. 20 bis 25 mal größeren Durchsatz haben soll als die vorher erwähnte Pilotanlage. Die Planungen für eine kalte Prototypanlage für 5000 MWe Entsorgungsleistung sind soweit fortgeschritten, daß ein geschlossenes Konzept zur Lösung dieser Aufgabe angegeben werden kann. Man benötigt 10 bis 12 Verbrennungseinheiten der Prototypbauart für eine industriell betriebene Großanlage, die 50 000 MWe installierter HTR-Leistung entsorgen soll.

Problematisch aus heutiger Sicht ist bei Einsatz der Wirbelschichtverbrennung der Übergang von der Prototypanlage zu der industriell betriebenen Großanlage. Das Head-End benötigt zwar bei einer Überdruckverbrennung, gedacht und überprüft ist ein Betriebsdruck von etwa 5 bar, nicht die vorher erwähnte große Anzahl an Verbrennungseinheiten, bedingt aber durch die hohen zu verbrennenden Graphitmengen, müssen neue Aspekte des Umweltschutzes berücksichtigt werden; daraus ergeben sich weitere Anforderungen an das Head-End, das daraus wiederum folgend durch den Graphit-Abtrennungsprozeß und einen weiteren Graphit-Beseitigungsprozeß gekennzeichnet ist.

Aufgrund des Einsatzes einer Wirbelschichtverbrennung ergibt sich der in Abb. 1 dargestellte Head-End-Bereich "Trennung Graphit (C) vom Schwermetall und Spaltprodukten".

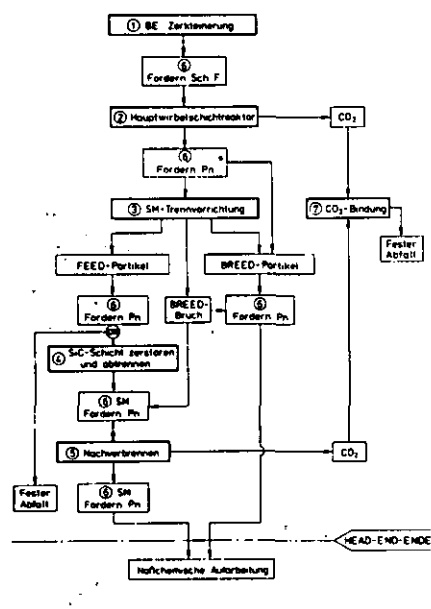


Abb. 1 : Graphit-Schwermetall-Trennung im HEAD-END

Ein älteres Anlagenfließbild dieses HEAD-END-Bereiches für eine 5000 MWe Prototypanlage zeigt Abb. 2. Dieses Anlagenfließbild wird z.Zt. überarbeitet.

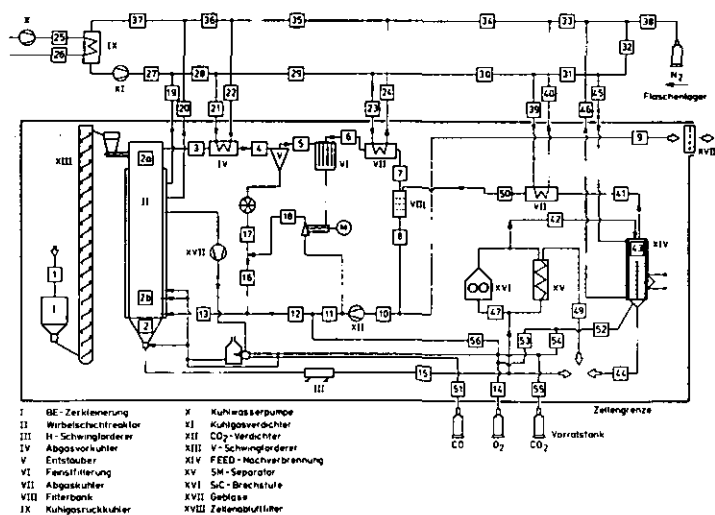


Abb. 2 : Anlagenfließbild für die 5000 MWe Prototypanlage
(Stand 1976/77)

Im folgenden soll nun auf die einzelnen Schritte dieses Head-End-Bereiches eingegangen werden.

Die Brennelemente müssen für die Wirbelschichtverbrennung zerkleinert werden. Die Zerstörungsmaschinen für Block- und Kugelbrennelemente sind bekannt und erprobt. Für die Kugelbrennelemente wird eine Hammermühle benutzt [1]. Bis Mitte 1978 wurde im ICT auch eine Brennelementfräse für die Blöcke betrieben. Sie ist in Abb. 3 gezeigt. Sie kann bis 7 Blöcke pro Stunde zerkleinern.

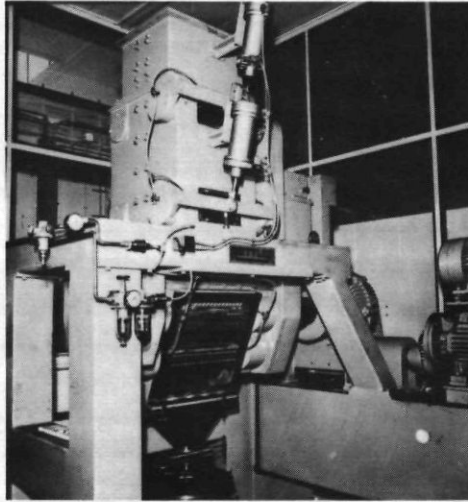


Abb. 3 : Gesamtansicht der Fräse [2]

Von den Zerkleinerungsverfahren wird verlangt, daß sie in einem Arbeitsgang ein Durchschnittskorn herstellen, das zwischen 1,5 und 3 mm liegt; dieser Bereich ergibt sich einerseits aus der Forderung, möglichst feinen Feststoff einzusetzen, der günstige Wärmeübertragungseigenschaften bewirkt und eine größere spezifische Oberfläche hat, andererseits soll aber der Partikelbruch möglichst gering sein.

Der Transport zwischen Zerkleinerungseinrichtung und Hauptwirbelschichtreaktor erfolgt mit einem Schwingförderer. Eine solche Transportstrecke ist auf Abb. 4 zu sehen.

Die zentrale Komponente des Head-Ends ist der Hauptwirbelschichtreaktor, in ihm wird der Graphit zu CO_2 verbrannt und am Boden das Unbrennbare, Partikel mit U, Th und Spaltprodukten, abgezogen. Zum Betrieb eines Hauptwirbelschichtreaktors gehören die in Abb. 5 aufgezählten Baugruppen.

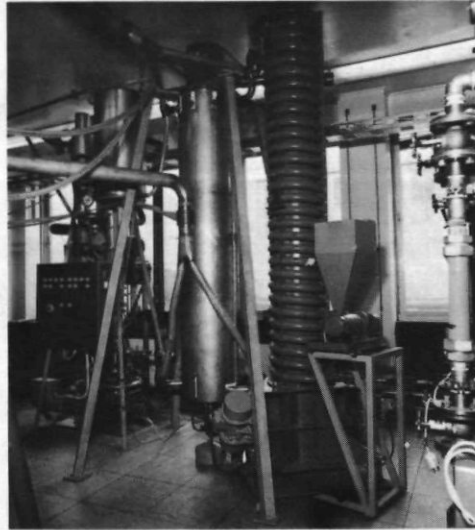


Abb. 4 : VENUS-Modellreaktor mit Schwingförderer

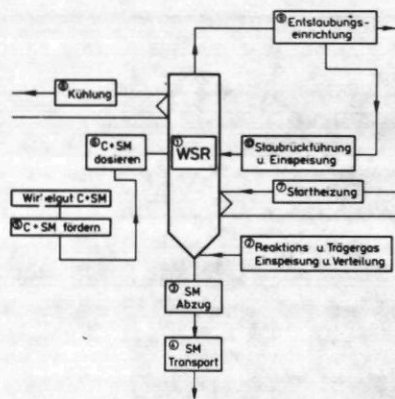


Abb. 5 : Baugruppen eines Hauptwirbelschichtreaktors

Ein Hauptwirbelschichtreaktor hat aus Kritikalitätsgründen einen maximalen Durchmesser von 550 mm [3]. Seine Höhe beträgt ca. 8 bis 8,2 mal dem Durchmesser H_{\max} also ungefähr 4,5 m.

Zur Verbrennung wird reines O_2 eingespeist. Da die O_2 -Mengen zum Wirbeln des Verbrennungsgutes nicht ausreichen, wird zusätzlich CO_2 dem O_2 beigemischt. CO_2 stört die anschließende Gasreinigung nicht, es entsteht ohnehin bei der Verbrennung. Als mittlere Gasgeschwindigkeit wird im Wirbelschichtreaktor eine Geschwindigkeit zwischen 1 m/s und 1,2 m/s benötigt.

Die nötigen Gasmengen ergeben sich

1. aus dem O_2 -Bedarf und
2. aus dem Gasbedarf zur Erzeugung der Wirbelgeschwindigkeit, der
 - a) von den Partikeldurchmessern, die durch den Brennelement-zerkleinerungsprozeß vorgegeben sind,
 - b) vom Druck und
 - c) von der Temperatur abhängig sind.

Diagramme zur Druck- und Temperaturkorrektur sind erarbeitet und können aus Veröffentlichungen entnommen werden [1].

Die Verteilung und Einspeisung des Reaktions- und Trägergases erfolgt in sogenannten Anströmböden. Die im ICT entwickelten konischen Anströmböden mit Verdrängungskörper haben sich bewährt. In den folgenden Abb. 6, 7 und 8 sind solche Böden gezeigt.



Abb. 6 : Anströmboden für einen Hauptwirbelschichtreaktor

Den eigentlichen Anströmboden bildet die sedimentierte Kugelpartikelschicht der Brenn-, Brut- oder Mischoxidpartikel, die im konischen Anströmboden ruht.

In Abb. 9 ist ein Querschnitt durch einen Wirbelschichtreaktor gezeigt.

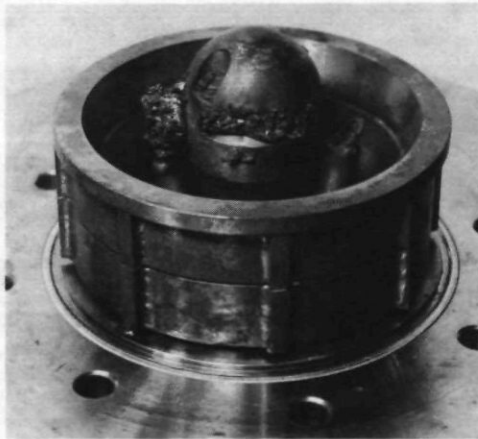


Abb. 7 : Anströmboden für einen Nachverbrennungsreaktor
mit zerstörtem Verdrängungskörper

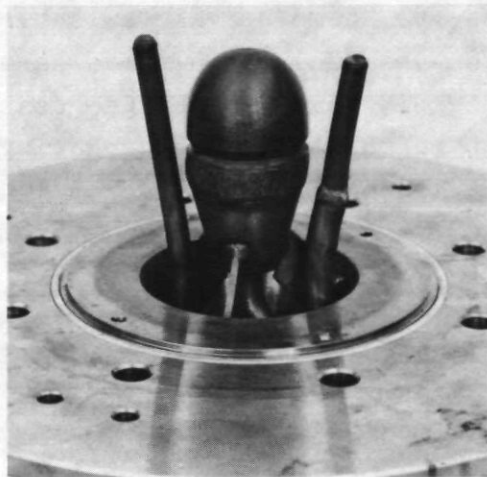


Abb. 8 : Neuer Verdrängungskörper nach ca. 4 Stunden
Verbrennungsbetrieb

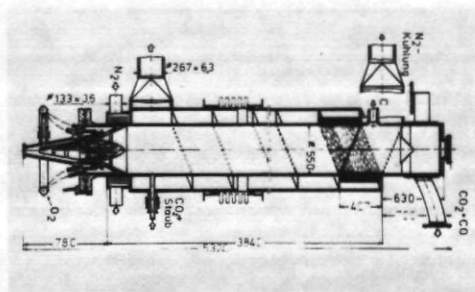


Abb. 9 : Querschnitt durch einen Wirbelschichtreaktor

Bei leichtem Überdruck (1,4 bar) kann ein solcher Wirbelschichtreaktor ein Blockbrennelement pro Stunde verbrennen (das sind 545 Kugelbrennelemente, also ungefähr 115 kg Graphit pro Stunde). Durch eine Überdruckbetriebsweise bei 5 bar kann die Verbrennungsleistung auf das 3-fache gesteigert werden. So können bei 5 bar 350 kg Graphit verbrannt werden, dies ist auch gleichzeitig die maximale Verbrennungsleistung eines Hauptwirbelschichtreaktors. Der Grund für die Leistungsbeschränkung liegt in der nicht mehr wesentlich steigerbaren Kühlkapazität der Stickstoffkühlung. Stickstoff ist als Kühlmedium wegen des Spaltstoffinventars vorgegeben. Ein Wirbelschichtreaktor mit maximaler Leistung muß sowohl mit einer Mantelkühlung als auch mit internen Wärmetauschern ausgerüstet sein. Bei einer theoretisch möglichen Leistungssteigerung über 350 kg pro Stunde würde der Platzbedarf der nötigen Kühlrohre unrealisierbar groß werden. Der durch die Druckerhöhung verbesserte Wärmeübergang zwischen der Wirbelschicht, den Wandungen und Kühlrohren wurde dabei schon berücksichtigt. Die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl zwischen Wirbelschicht und senkrecht zur Strömungsrichtung eingebauten Rohren vom Druck ist in Abb. 10 gezeigt.

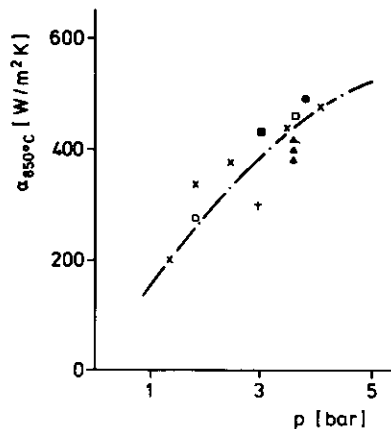


Abb. 10 : Wärmeübergang zwischen Wirbelschicht und Rohren in Abhängigkeit vom Druck. Wirbelgut aus Fräse, Anström-gas CO_2 , Leerrohrgeschwindigkeit $\{1 \text{ m/s} < v < 1,2 \text{ m/s}\}$, Reaktordurchmesser $D_R = 500 \text{ mm}$

Ein Wirbelschichtreaktor mit 550 mm Durchmesser und maximaler Leistung im 5-bar-Betrieb benötigt eine Mantelkühlung und ein im Reaktor eingebautes Rohrregister. Wand- und Rohrkühlung müssen dabei bei 10 bar betrieben werden. Die Wandkühlung ist durch eine Außenberippung des Wirbelschichtmantels verstärkt, das Rohrkühlsystem besteht mindestens aus 40 Rohrebenen mit je 7 Rohren, die Rohre müssen sowohl innen als auch außen berippt sein, die Rohrebenen sollten versetzt angeordnet sein. Ein solches Innenkühlsegment ist in Abb. 11 gezeigt.

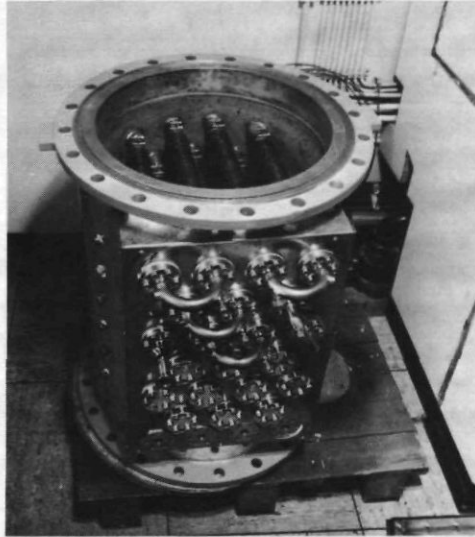


Abb. 11 : Segment aus einem Wirbelschichtreaktor mit
interner Kühlung

Weiter zu den Baugruppen eines Hauptwirbelschichtreaktors :

Die zum Starten eines Hauptwirbelschichtreaktors nötige Energie wird nach deutschem Konzept durch einen CO-Brenner erzeugt. Der CO-Brenner hat gegenüber den sonst üblichen elektrischen Heizwindungen den entscheidenden Vorteil, daß er den Reaktor in kürzester Zeit auf Zündtemperatur bringen kann. Bei Betrieb mehrerer Wirbelschichtreaktoren ergibt sich eine einfache Möglichkeit, im Normalbetrieb heißes Abgas eines in Betrieb befindlichen Reaktors zum Starten eines kalten zu benutzen. Der CO-Brenner ist eine sehr robuste Komponente. Das produzierte CO_2 stört die nachgeschaltete Gasreinigung nicht.

Bei Brennbetrieb muß im Auslegefall mit einem Staubaustrag bis zu 40 % des Gesamtstoffinventars gerechnet werden. Der ausgetragene Feinstaub wird in einer Reihenschaltung von Zyklon und Drehstromentstauber abgeschieden, er wird anschließend pneumatisch in den Wirbelschichtreaktor zurückbefördert. Als Förderart kommen sowohl die Dünnstromförderung als auch die Pfropfenförderung in Frage. Bis jetzt wurde nur die Dünnstromförderung eingesetzt. Die Wiedereinspeisung des ausgetragenen Feinstaubes erweist sich für eine stabile homogene Wirbelschichtverbrennung als notwendig, dies wurde auch in neueren Versuchen mit und ohne Feinstaubrückführung bestätigt.

Geschlossene Staubabscheide- und Transportsysteme sind auch in großen Einheiten mit 300 mm und 500 mm Durchmesser getestet worden. Die Einheit mit 500 mm Durchmesser ist in Abb. 12 gezeigt.

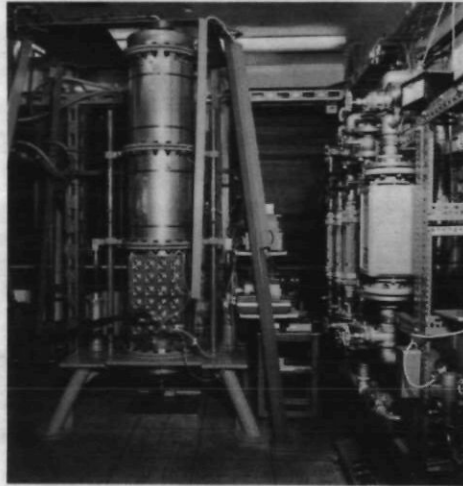


Abb. 12 : Versuchsstand mit einem Wirbelschichtreaktor

Der Feststoffabzug am Boden des Wirbelschichtreaktors erfolgt durch Schwerkraft. Bei einem 2-Partikelsystem, in dem die Brut- und die Spaltpartikel unterschiedliche Dichten haben, werden quasi kontinuierlich die am Boden sedimentierten Brutpartikeln abgezogen. Die Brutpartikeln bestehen aus ThO_2 -Kernen und können zwei- oder dreifach beschichtet sein, deswegen spricht man auch von BISO- oder TRISO-beschichteten Breed-Partikeln. Die Spaltpartikeln bestehen aus UO_2 - oder UC_2 -Kernen, sind dreifach beschichtet und werden deswegen als Feed-Partikeln oder oft nur als TRISO-Partikeln bezeichnet. Bei einem TRISO-BISO-Brennstoff-

system wird ungefähr alle 48 Stunden die Geschwindigkeit auf 1/10 der Nenngeschwindigkeit gesenkt, so daß auch die leichteren Feed-Partikeln sedimentieren können, sie werden abgezogen. Danach wird der Reaktor neu gestartet. Der Transport des Abzuges erfolgt pneumatisch.

Während der kontinuierliche Breed-Abzug im Idealfall nur aus ThO_2 -Kernen besteht und somit gleich zur naßchemischen Aufarbeitung transportiert werden kann, ist der Feed-Abzug ein Gemisch aus UO_2 -Partikeln mit intakter SiC-Schicht, reinen UO_2 -Kernen, Kernbruch von UO_2 und ThO_2 , Hüllbruch oder UO_2 -Partikeln, das ist SiC, und geringe Anteile von ThO_2 -Kernen mit Restgraphit. Anstelle von UO_2 kann auch UC_2 eingesetzt werden.

Um die naßchemische Aufarbeitung nicht zu stören, wird mit Trennvorrichtungen UO_2 bzw. UC_2 , ThO_2 und Restmaterial getrennt. Die Trennung erfolgt für ganze Partikeln mit Windsichtverfahren, sogenannten ZZ-Sichtern, und kann für Partikelbruch mit Magnetscheideverfahren erfolgen [5]. Die Restgraphitmengen werden in einem Nachverbrennungswirbelschichtreaktor beseitigt. Dieser Verbrennungsreaktor hat aus Kritikalitätsgründen einen maximalen Durchmesser von 200 mm, in einer 5000 MWe Wiederaufarbeitungsanlage müßte er ca. 8 kg Graphit pro Stunde verbrennen können. Nachverbrennungseinheiten sind bis zu einer Größe von 125 mm Durchmesser getestet worden. Es muß heute damit gerechnet werden, daß bei Einsatz von SiC-beschichteten Partikeln, das sind die TRISO-beschichteten bereits eingesetzte Feed-Partikeln und evtl. TRISO-beschichtete Breed-Partikeln, der größte Anteil des SiC in die naßchemische Aufarbeitung gelangt.

Die magnetische Trennung sowohl von TRISO-BISO- als auch TRISO-TRISO-beschichteten Partikeln und Bruch dieser Partikeln ist im kalten Betrieb erfolgreich getestet worden, das gleiche gute Ergebnis wurde auch mit Spaltprodukten dotierten Partikeln erzielt. In Abb. 13 ist ein Fließbild für die Trennung von TRISO-BISO-beschichteten Kernen gezeigt.

Die Zerstörung der intakten SiC-Schicht kann auf verschiedene Weise erfolgen, so sind sowohl ein Mahlprozeß als auch eine hier entwickelte Methode, bei der die Partikeln in einem Gasstrahl auf eine Platte prallen, in Diskussion.

brennungs-Head-Ends unter Hinzunahme eines CO_2 -Fixierungsprozesses und Untersuchungen der Möglichkeiten einer Vorabtrennung, um die zu verbrennenden Mengen zu reduzieren. Eine sehr einfache und bereits erprobte Möglichkeit der Vorabtrennung ist für die Brennelementkugel durch Ab raspeln der äußeren Schale gegeben, ähnlich einer Kartoffelschälmaschine. Hier kann der Kugeltransport auch gleichzeitig Vortrennprozeß sein. Es sind weder Einspannzeiten noch ein extra Raum mit Be- oder Entlüftung nötig, die Kompaktierung des anfallenden - allerdings sehr feinen - Staubes vermehrt das anfallende Volumen um den Faktor ca. 1,3. Es konnten bis jetzt mit diesem Verfahren nur 25 - 30 % abgetrennt werden, ferner sind die nötigen Arbeitszeiten noch zu groß.

Zu 2 : Ein Vergleich aller bekannter Head-End-Prozesse hat gezeigt, das unter dem Aspekt der C-14-Problematik die Vergasung des Brennelementgraphits zu CO , CH_4 oder höheren Kohlenwasserstoffen als einziger sinnvoller alternativer Prozeß anzusehen ist, da bei diesen Gasen die Möglichkeit einer Kohlenstoffrückgewinnung besteht.

Untersuchungen über die Möglichkeit aus CO , CH_4 oder höheren Kohlenwasserstoffen den Kohlenstoff als Ruß rückgewinnen zu können, sind bereits durchgeführt worden. Falls das CO oder CH_4 vorher einer Reinigung unterzogen worden ist, kann der anfallende Ruß nach seiner Verfestigung als schwachaktiver Abfall eingelagert werden. Die Wiederverwendung dieses Rußes wird auch diskutiert, sie wurde auch schon in einer schweizer Studie vorgeschlagen. Die anfallenden Abfallvolumina liegen bei diesem Prozeß für eine 50 000 MWe Wiederaufarbeitungsanlage bei ca. 9000 m^3 pro Jahr gegenüber 35 000 m^3 bei einer CO_2 -Fixierung in einem Verbrennungs-Head-End.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Böhnert
Entwicklung eines Verfahrens zur Verbrennung des Graphits bestrahlter Brennelemente von Hochtemperaturreaktoren in einer inertstofffreien Wirbelschicht,
KFA-Bericht, JÜL-1041-CT (1974)

- [2] J. Wolf
Entwicklung und Technikumserprobung eines Verfahrens zur Zerkleinerung blockförmiger HTR-Brennelemente,
KFA-Bericht, JUP-IB-1/78 (1978)

- [3] M. Münster, R. Böhnert, H. Bonka
Theoretische Untersuchungen zur Kritikalität von Wirbelschichtöfen für HTR-Brennelemente,
KFA-Bericht, JÜL-1350-ICT (1976)

- [4] H. Beaujean, P. Filß, U. Grahmann, M. Laser, E. Merz, U. Tillessen
Reinigung der Verbrennungsabgase bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen,
KFA-Bericht, JÜL-925-CT (1973)

- [5] K. Hartmann
Entwicklung eines trocken-mechanischen Verfahrens zur Trennung einer Mischung zweier ungleichartiger Kornkollektive aus Abbrand- und Brutpartikeln für Hochtemperaturreaktoren,
zur Veröffentlichung vorgesehen (1978/79), KFA-Bericht

- [6] H. Müller
Head-End-Prozesse für HTGR-Brennelemente nicht beruhend auf Trockenverbrennung des Graphits,
Nukem GmbH, Großauheim, Nukem-160 (1973)

- [7] P. Schmidt
Alternativen zur Verminderung der C-14 Emission bei der
Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen,
zur Veröffentlichung vorgesehen (1978/79),
Diss. TH Aachen vorgelegt

- [8] R. Böhnert, G. Kaiser, U. Tillessen
HTR-Verbrennungs-Head-End, Gegenüberstellung des Schacht-
ofen- und Wirbelschichtverfahrens,
KFA-Bericht, JÜL-1152-ICT (1975)

VERFAHRENSTECHNISCHE PROBLEME DER WIEDERAUFARBEITUNG

E. Zimmer, G. Schröder, H.-J. von Wachtendonk

Vortrag auf dem
"Fachseminar zur Wiederaufarbeitung und Entsorgung
im Thoriumbrennstoffkreislauf"
Jülich, 26. - 27. Oktober 1978

1. Einleitung

Während das Verbrennungs-Head-End einschließlich seiner Nebenschritte ein Spezifikum der HTR-Wiederaufarbeitung ist und keine Parallele bei der Entsorgung anderer Reaktorsysteme besitzt, wird der chemische Prozeß zur Trennung der Spalt- und Brutstoffe von den Spaltprodukten wie üblich durch Solventextraktion durchgeführt. Naßchemische Extraktionsverfahren haben sich nämlich auch für die HTR-Wiederaufarbeitung durchgesetzt. Für die Wiederaufarbeitung eines HTR mit U/Pu-Brennstoffkreislauf kann sogar der bereits entwickelte Purex-Prozeß in mehr oder weniger modifizierter Form herangezogen werden.

Wird allerdings Thorium als Brutstoff im HTR eingesetzt - und das ist in der Bundesrepublik Deutschland wegen der damit verbundenen Vorteile Referenz - dann treten bei der Wiederaufarbeitung erhebliche Unterschiede zum U/Pu-Brennstoffkreislauf auf. Zwar wird auch im Th-Brennkreislauf ein Extraktionssystem verwendet, bei dem eine salpetersaure wäßrige Phase und eine Tributylphosphat-haltige organische kontaktiert werden, aber sowohl die chemischen Bedingungen als auch die gesamte Organisation des Th-Brennkreislaufs sind durch zahlreiche Besonderheiten gekennzeichnet. Die im folgenden gemachten Ausführungen

beziehen sich insbesondere auf die Aufarbeitung von thoriumhaltigen HTR-Brennstoffen, sie sind aber zum großen Teil auch gültig für den Th-Brennkreislauf allgemein. Ein Th-Brennkreislauf kann bekanntlich auch bei anderen Reaktorsystemen, z.B. beim Schwerwasserreaktor mit Vorteil eingesetzt werden.

2. Auflösung von thoriumhaltigen Brennstoffen

Der erste naßchemische Schritt der WA ist die Auflösung des Brennstoffs. UO_2 löst sich in Salpetersäure leicht und schnell auf. Dabei ist auch ein geringer Säureüberschuß bereits ausreichend. ThO_2 zeigt hier ein wesentlich resistenteres Verhalten.

Reine HNO_3 löst ThO_2 so gut wie überhaupt nicht auf. Vielmehr muß das sog. Thorex-Reagenz eingesetzt werden. Das ist konzentrierte 13 M HNO_3 , die F^- in geringer Konzentration (0,05 M) enthält. Mit diesem Zusatz ist die HNO_3 wesentlich aggressiver gegenüber Oxiden. Um die Korrosion an den metallischen Anlageteilen in Grenzen zu halten, enthält Thorex-Reagenz Al-Ionen (0,1 M) zur teilweisen Komplexbildung von F^- . Gegenüber ThO_2 ist aber auch Thorex-Reagenz nur wirksam, solange eine konzentrierte HNO_3 vorliegt, m. a. W., es muß immer mit erheblichem Säureüberschuß gearbeitet werden. Und selbst dann sind die Auflöseseiten vergleichsweise lang.

Abb. 1

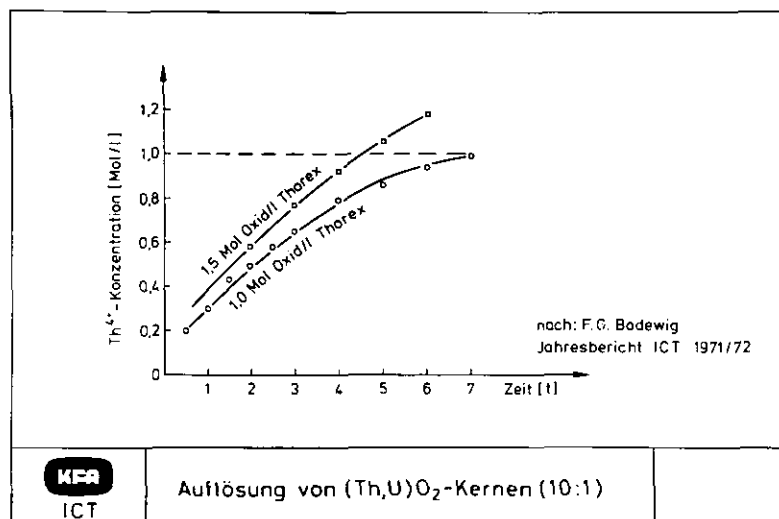


Abb. 1 zeigt die Auflösung von (Th,U-Mischoxidkernen (Th : U - Verhältnis 10 : 1). Durch die untere Kurve wird der Verlauf der Auflösung von 1 Mol ThO_2 durch 1 Mol Thorex-Reagenz beschrieben. Nach vollständiger Auflösung hat sich also eine Konzentration von 1 Mol Th/l eingestellt, diese Konzentration wird bei der Auflösung angestrebt. Die erforderliche Zeit für die Auflösung ist auch dann, wenn alle übrigen Parameter konstant gehalten werden, stark von der jeweiligen Charge und ihrer Vorgeschichte abhängig. Die in diesem Beispiel notwendigen 7 h sind als mittlerer Wert anzusehen. Der Verlauf der unteren Kurve in Abb. 1 zeigt deutlich, daß die Auflöserate mit fortschreitender Auflösung abnimmt. Im wesentlichen ist das nur darauf zurückzuführen, daß durch die Auflösung die Oberfläche der Kerne abnimmt. Eine Zerkleinerung des Brennstoffs würde also den Auflösenvorgang erheblich beschleunigen. Da bei der Zerkleinerung aber die Entwicklung von Stäuben nicht zu vermeiden ist, verbietet sich dieser Weg bei der Handhabung von abgebranntem Kernbrennstoff.

Um die Auflöszeiten zu reduzieren wird deshalb eine andere Methode angewandt, um eine vergrößerte Oberfläche anzubieten. Die obere Kurve in Abb. 1 zeigt die Auflösung von 1,5 Mol ThO_2 durch 1 l Thorex-Reagenz. Eine vollständige Auflösung stellt sich hier selbstverständlich noch später ein, als beim 1. Ansatz. Das Ziel, eine 1 molare Thoriumlösung herzustellen, wird allerdings wesentlich früher erreicht. Bei der chargenweisen Auflösung wird deshalb immer mehr Brennstoff vorgelegt als aufgelöst werden soll, der Auflösenswert wird der folgenden Charge zugeführt.

Diese etwas umständliche Verfahrensweise kann vermieden werden durch Verwendung kontinuierlicher Auflöser. Aus trivialen Überlegungen ergibt sich, daß die Auflöserate hier u.a. von der angebotenen Partikeloberfläche abhängt und daß diese Oberfläche und damit die Masse der Partikel im Auflöser im stationären Zustand konstant sein muß. Mit einem kontinuierlichen Auflöser von 2 kg/d Durchsatz konnten in mehreren Versuchen insgesamt 2,6 kg abgebrannter Brennstoff ((Th,U) O_2 5 : 1; 7,5 - 13 % fima) in Heißzel-

lenversuchen aufgelöst werden. Der unlösliche oder schwerlösliche Anteil des Brennstoffs wurde dabei mit etwa 0,8 % ermittelt. Dieser geringe Rückstand erlaubt wahrscheinlich den Betrieb eines kontinuierlichen Auflösers über einige Wochen, bevor eine Reinigung nötig ist.

3. Korrosion von SiC-Hüllen durch Thorex-Reagenz

Bei einigen HTR-Brennstoffkonzepten ist der Einsatz von SiC als Beschichtungsmaterial vorgesehen. Da SiC das Verbrennungs-Head-End unbeschädigt übersteht, gelangt es mit dem Brennstoff in den Auflöser. Es sind nun immer wieder Befürchtungen geäußert worden, durch Thorex-Reagenz könnte SiC zumindest teilweise aufgelöst werden. Dabei könnte kolloidale Kieselsäure gebildet werden, die einen störenden Einfluß auf die Extraktion haben sollte. Besonders an der Grenzfläche zwischen organischer und wäßriger Phase werden Störungen erwartet. Ebenso sind Spaltstoffverluste durch Adsorption an SiO_2 -Gelen befürchtet worden.

Unsere Untersuchungen zu diesen Proben haben gezeigt, daß diese Befürchtungen wahrscheinlich unbegründet sind.

Abb. 2

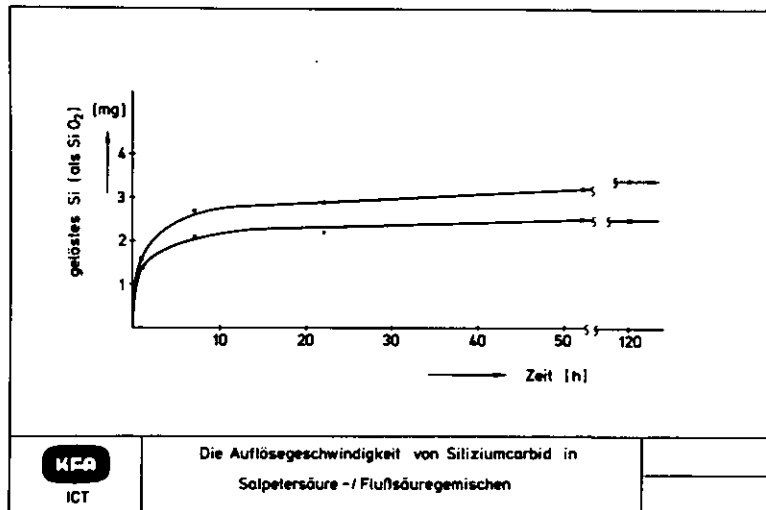
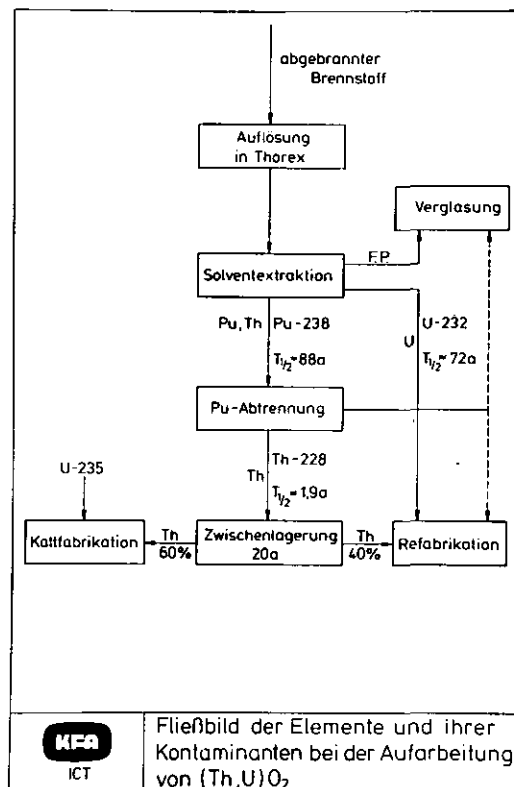


Abb. 2 zeigt die Korrosion von SiC durch fluoridhaltige Salpetersäure bezogen auf 1 g SiC. Die Korrosion ist demnach gering (0,25 % nach 10 h) und kommt auch nach 10 h praktisch zum Stillstand. Zumindest in Kaltversuchen konnte somit kein nennenswerter Angriff auf das SiC durch Thorex-Reagenz festgestellt werden. Es ist nicht auszuschließen, daß Heißversuche andere Ergebnisse bringen; denn besonders die SiC-Schicht auf Abbrandkernen ist im Reaktor extremen Belastungen ausgesetzt. Aber auch die Auflösung wesentlicher Mengen von SiC hätte voraussichtlich keine negativen Auswirkungen auf die Extraktion. Wir haben nämlich der Speiselösung kolloidale SiO_2 zugesetzt, um ihren Einfluß zu studieren, und konnten keine Störungen der Extraktion feststellen. Es ist aber trotzdem geplant, auch das Verhalten von bestrahlten SiC-Hüllen beim Auflösen zu untersuchen. U. a. soll dabei geklärt werden, ob die SiC-Schichten nach Bestrahlung Spaltstoffverluste durch Adsorption von Uran verursachen.

4. Zur Organisation des Thorium-Brennstoffkreislaufes

Vor der Behandlung der Solventextraktion scheint es notwendig, die Organisation des Thorium-Brennstoffkreislaufes kurz zu erläutern.

Abb. 3



In Abb. 3 ist ein Blockfließbild der naßchemischen Schritte der Wiederaufarbeitung von ThO_2 oder $(\text{Th,U})\text{O}_2$ dargestellt. Dieses Fließbild wird ganz wesentlich beeinflusst von den radioaktiven Kontaminanten, die die Elemente begleiten.

Nach der Solventextraktion werden die Spaltprodukte (F.P.) der Verfestigung, z.B. einer Verglasung, zugeführt. Die Schwermetalle sind in den Uranstrom einerseits und in den Thoriumstrom andererseits aufgetrennt. Durch sein chemisch ähnliches Verhalten begleitet das Plutonium das Thorium.

Der Uranstrom ist seinerseits durch das U-232 (100 - 1000 ppm) kontaminiert. U-232 ist kein Spaltstoff und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 71,7 a zum Th-228, ein Glied der Thoriumzerfallreihe, die schließlich beim Pb-208 endet und in der harte γ -Strahler auftreten. Auf Grund der Kontamination mit U-232 läßt sich erbrütetes U-233 nur in heißen Zellen handhaben. Falls also U-233, evtl. im Gemisch mit wiedergewonnenem U-235, rezykliert werden soll, muß man eine Refabrikation hinter schwerer Abschirmung durchführen. In Anbetracht des hohen Spaltstoffwertes nimmt man die damit verbundenen Schwierigkeiten in Kauf.

Anders liegen die Verhältnisse beim Thorium. Das begleitende Plutonium kann durch chemische Methoden abgetrennt werden. Auf die dazu entwickelte Feinreinigung des Thoriumstroms wird im folgenden Beitrag eingegangen. Da das Plutonium einen hohen Anteil an nicht spaltbaren Nukliden enthält ($\approx 60\%$), besteht kein Anreiz, es rückzuführen. Es kann deshalb gemeinsam mit den Spaltprodukten verfestigt oder separat gelagert werden. Sollte aus allgemeinen sicherheitstechnischen Erwägungen die Rückführung in den Reaktor verlangt werden, so ist das vom Standpunkt der Refabrikation nicht mit einer Erhöhung der Schwierigkeiten verbunden. Die im ICT entwickelten Verfahren zur Kerneherstellung erlauben die Mitverarbeitung von Plutonium wie Untersuchungen gezeigt haben.

Nach Abtrennung des Plutoniums besitzt das Thorium immer noch eine sehr hohe Aktivität. Verursacht wird sie durch den gegenüber Naturthorium wesentlich erhöhten Gehalt an Th-228, der durch den Zerfall des U-232 entsteht. Nach Trennung vom Uran klingt die Aktivität des Thoriums mit der Halbwertszeit des Th-228 ab, bis nach etwa 10 Halbwertszeiten das natürliche Gleichgewicht wieder erreicht ist. Deshalb ist im Thoriumbrennstoffkreislauf eine Zwischenlagerung des Thoriums für 20 Jahre vorgesehen, um eine "heiße" Refabrikation zu umgehen. Falls Mischoxide, $(Th,U)O_2$, refabriziert werden, kann das wieder aufgearbeitete Thorium selbstverständlich ohne Zwischenlagerung der "heißen" U-233-Refabrikation zugeführt werden. Das in Abb. 3 gezeigte Schema kann verständlicherweise nicht jede Variante darstellen, es soll nur im Prinzip das Konzept des Thorium-Brennstoffkreislaufes wiedergeben.

5. Auswirkung der HTR-Brennstoffkonzepte auf die Wiederaufarbeitung

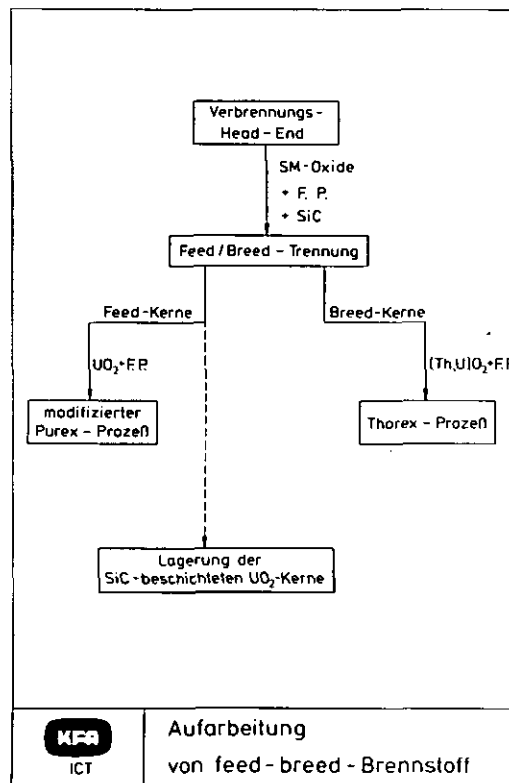
Auf die Prozeßchemie der Wiederaufarbeitung hat in hohem Maße der Anreicherungsgrad des verwendeten Urans Einfluß. Mit etwa 10 % angereichertem Uran (low enriched uranium, LEU) läßt sich ein HTR mit U/Pu - Brennstoffkreislauf betreiben. Für die Wiederaufarbeitung dieses Brennstoffs gilt, was unter 5.1 für feed-Brennstoff ausgeführt wird. Ab 20 % Urananreicherung (medium enriched uranium, MEU) läßt sich ein Th/U-Brennstoffkreislauf verwirklichen. Die Vorteile dieses Brennstoffkreislaufes lassen sich allerdings erst bei Verwendung hochangereicherten (≥ 90 %) Materials (highly enriched uranium, HEU) in vollem Umfange nutzen.

Wesentlich beeinflußt wird die naßchemische Wiederaufarbeitung auch durch die Wahl, entweder den Brenn- und Brutstoff in verschiedenen Partikeln einsetzen zu können (feed-breed concept) oder eine homogene Mischung von Thorium und Uran in Form von Mischoxiden, $(Th,U)O_2$, zu verwenden.

5.1 Wiederaufarbeitung von feed-breed-Brennstoff

Das feed-breed-Konzept sieht eine Beschichtung der reinen UO_2 - oder UC_2 -Kerne mit SiC vor, während die ThO_2 -Kerne nur mit Pyrokohlenstoff beschichtet sind. Die Trennung der Abbrand- und der Brutkerne bei der Wiederaufarbeitung beruht auf der Eigenschaft des SiC, weder durch das Verbrennungs-Head-End noch durch Thorex-Reagenz in nennenswertem Umfang angegriffen zu werden. Die ThO_2 -Kerne mit ihrem Gehalt an erbrütetem U-233 liegen dagegen nach der Verbrennung ohne Hüllschicht vor und gelangen nach Auflösung in Thorex-Reagenz zur Wiederaufarbeitung durch den Thorex-Prozeß (Abb. 4).

Abb. 4



Dieser Prozeß wird im Prinzip ähnlich durchgeführt wie bei der Wiederaufarbeitung von Mischoxiden mit hochangereichertem Material (Abschnitt 5.2.1, Abb. 5).

Zur Aufarbeitung der Abbrandkerne wird nach der feed-breed-Trennung - die im ersten Beitrag behandelt wurde - zunächst die SiC - Schicht aufgebrochen. Danach kann der Uran-Kern in Salpetersäure aufgelöst und einem modifiziertem Purex-Prozeß zugeführt werden. Die Schwierigkeiten bei der Durchführung dieses Prozesses wachsen mit dem Abbrand des Brennstoffs. Der Abbrand ist andererseits mit der Uran-Anreicherung verknüpft.

Wegen der hohen Abbrände (80 % fisa) der feed-Kerne ist auch schon vorgeschlagen worden, die noch SiC beschichteten Kerne einer Endlagerung zuzuführen, da vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit eine Wiederaufarbeitung nicht lohnend ist. Ob allerdings die Endlagerung von abgebranntem Kernbrennstoff genehmigungsfähig ist, dürfte angezweifelt werden.

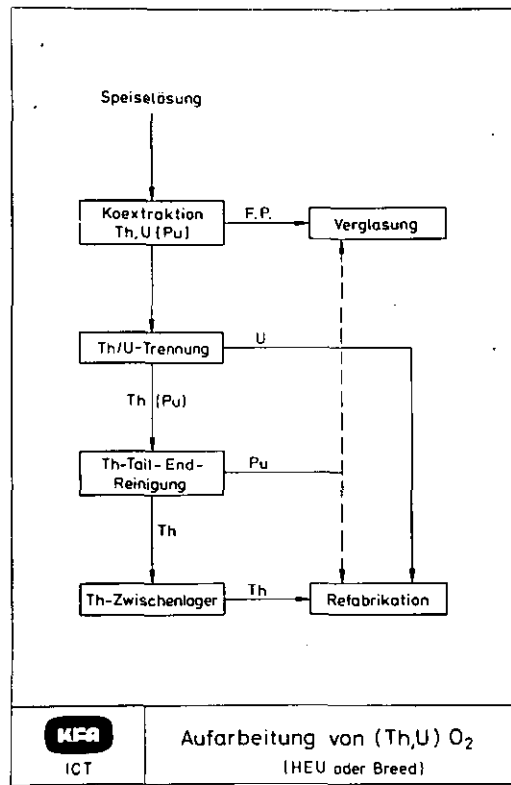
Wird auf die Wiederaufarbeitung der feed-Kerne nicht verzichtet, dann müssen zwei getrennte Solventextraktionsanlagen betrieben werden. Ferner sei darauf hingewiesen, daß SiC-Hüllen einen zusätzlichen radioaktiven Abfall darstellen.

5.2 Wiederaufarbeitung von Mischoxiden

5.2.1 $(\text{Th,U})\text{O}_2$ mit hochangereichertem Uran (HEU)

Abb. 5 zeigt das Blockfließbild für die Wiederaufarbeitung von Mischoxiden mit hochangereichertem Material. Nach Koextraktion der Schwermetalle (Th,U,Pu) ist der größte Teil der Spaltprodukte abgetrennt.

Abb. 5



Der Thoriumstrom wird durch Feinreinigung von der Pu-Kontamination (0,1 %) gereinigt.

Formal gleicht die Aufarbeitung von Mischoxiden weitgehend der von Brutkernen bei Anwendung des feed-breed-Konzepts. Allerdings ist das Th/U - Flußverhältnis bei Mischoxiden geringer und deshalb der Abbrand wesentlich höher.

5.2.1 (Th,U)O₂ mit mittelangereichertem Uran (MEU)

In den letzten Jahren wird im Rahmen der Proliferations-sicherung viel von der Verwendung eines mittelangereicher-ten Urans (20 %) gesprochen. Wie erwähnt ist der Einsatz von Th als Brutmaterial dann noch möglich. Bei der Wieder-

aufarbeitung von Mischoxiden, die mit MEU hergestellt sind, ergibt sich aber ein neues Problem.

Durch den wesentlich höheren U-238-Gehalt des Mischoxides treten Transuranelemente im abgebrannten Brennstoff in so hohen Konzentrationen auf, daß die bisher entwickelten Fließschemata nicht mehr anwendbar sind. Da Plutonium - und auch Neptunium - in Konzentrationen von 1 - 2 % im Brennstoff enthalten sind, kann die Abtrennung nicht mehr durch die Feinreinigung durchgeführt werden. Deshalb muß bereits bei der Extraktion die Trennung von 3 Schwermetallen erfolgen, gegenüber dem bisherigen Thorex-Prozeß und auch dem Purex-Prozeß eine Erschwernis. Unsere Überlegungen und Untersuchungen zur Lösung dieses Problems haben zu den folgenden Fließschemata geführt.

Abb. 6

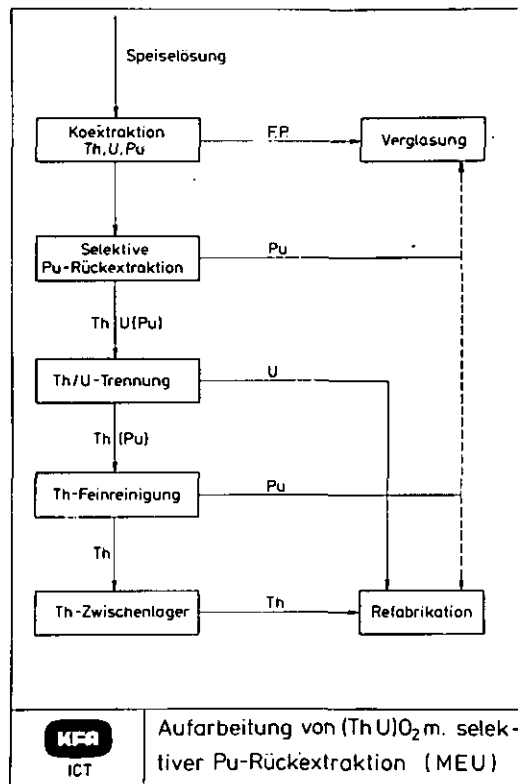
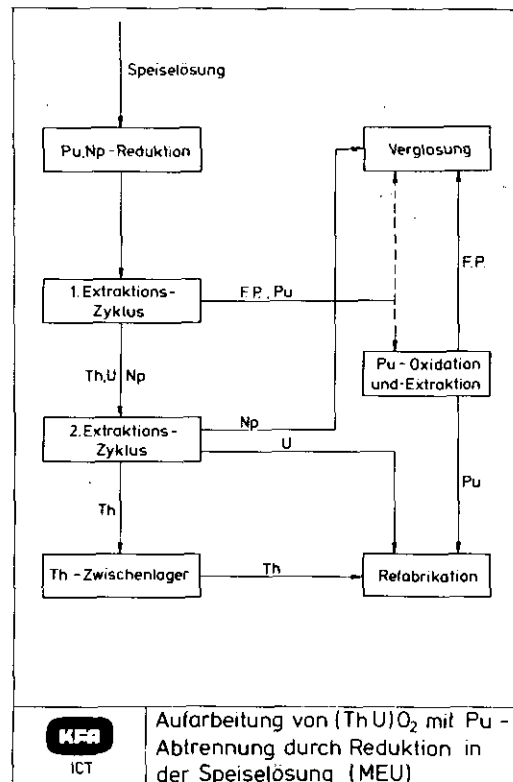


Abb. 6 zeigt einen Prozeß, bei dem zunächst die Schwermetalle Th,U und Pu durch Koextraktion abgetrennt werden. Plutonium muß dann selektiv wieder in die wäßrige Phase gebracht werden. Dazu bietet sich vor allem die Reduktion des Plutoniums zur dreiwertigen Stufe durch die üblichen Methoden an. Es zeichnet sich aber auch die Möglichkeit ab, Plutonium durch Komplexbildung selektiv in die wäßrige Phase zu waschen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen muß damit gerechnet werden, daß die Plutoniumabtrennung auf dem extraktiven Wege nur unvollständig gelingt, etwa 10 % des Plutoniums begleiten das Thorium. Der Restgehalt kann aber durch die bereits für HEU-Brennstoffe entwickelte Feinreinigung abgetrennt werden.

Ein zweites Fließschema läßt sich auf der Reduktion des Plutoniums in der Speiselösung aufbauen (Abb. 7).

Abb. 7



Plutonium begleitet dann die Spaltprodukte bei der Extraktion und kann von ihnen nach Oxidation wieder getrennt werden, falls das Konzept dies verlangt.

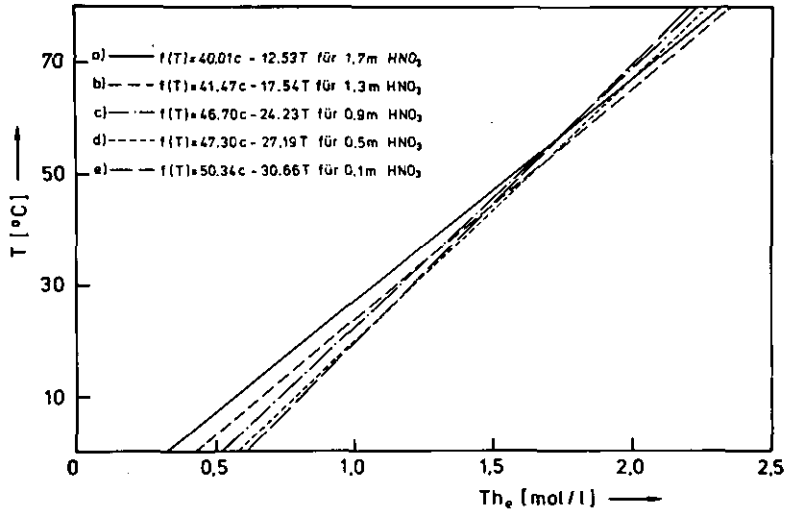
Da nach der reduktiven Behandlung der Speiselösung das Neptunium in der vierwertigen Stufe vorliegt, wird es mit dem Thorium und Uran extrahiert. Die Abtrennung des Neptuniums scheint aber bei einer zweizyklischen Durchführung des Prozesses (die bisher schon durchweg vorgesehen ist) keine Probleme zu bereiten. Unter den Bedingungen der Speiselösungseinstellung für den zweiten Zyklus wird anscheinend das Neptunium wieder in die fünfwertige Stufe oxidiert und so bei der folgenden Extraktion abgetrennt.

6. Zur Bildung der dritten Phase bei der Extraktion

Bei der Extraktion von Thorium mit Tributylphosphat bildet sich unter bestimmten Umständen eine dritte Phase, die sich zwischen der wäßrigen und der organischen Phase abscheidet. Es handelt sich dabei um eine Verbindung von Thorium und Tributylphosphat, über dessen genaue Zusammensetzung und Konstitution wenig bekannt ist. Das Auftreten der dritten Phase wird erwartungsgemäß durch hohe Thoriumkonzentration und durch tiefe Temperaturen begünstigt. Wir haben das Auftreten der dritten Phase für 5 %ige Tributylphosphatlösungen in Dodekan untersucht, für die in der Literatur bisher keine Daten vorlagen.

Abb. 8 zeigt das Auftreten der dritten Phase in Abhängigkeit von Temperatur und Thoriumkonzentration (Gleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Phase) für die 5 %ige Lösung. Die Trennlinien scheiden das zweiphasige Gebiet oben vom dreiphasigen Gebiet unten.

Abb. 8



Die einzelnen Geraden wurden durch Ausgleichsrechnung aus den Meßpunkten bestimmt. ($c = \frac{\text{mol}}{l} Th$; $T = ^\circ C$)

Nach diesen Ergebnissen ist bei den üblichen Flußverhältnissen und Thoriumkonzentrationen bei der Durchführung des Interim-Prozesses nicht mit dem Auftreten einer dritten Phase zu rechnen.

REINIGUNG DER PRODUKTSTRÖME DER TH-U-BRENNELEMENTWIEDERAUFARBEITUNG VON Np UND Pu

U. Wenzel, C.L. Branquinho, D. Herz, G. Ritter

1. Einleitung

Verbrauchte Brennelemente des HTR-HEU Zyklus enthalten bei einem Abbrand von 10^5 MWD/t noch 40 % des eingesetzten Spaltstoffs und 90 % des ursprünglichen Brutstoffs (^{232}Th). Es ist geplant, Brenn- und Brutstoff zu rezyklieren; das am weitesten entwickelte Konzept für das (Th,U) O_2 -Brennelement sieht die direkte Rezyklierung des Restspaltstoffs mit dem entsprechenden Anteil an Brutstoff unter Einsatz einer Heißzellentechnologie vor, damit können 40 % des Brennelementbedarfs eines HTR gedeckt werden, die restlichen 60 % werden durch Zufuhr frischer Brennelemente ergänzt. 50 % Th aus der Wiederaufarbeitung werden nicht für die heiße Refabrikation benötigt, dieser Anteil soll in einem Zwischenlager innerhalb von 20 a auf die natürliche Th-Radioaktivität abklingen und dann bei der kalten Brennelementfabrikation eingesetzt werden.

In diesem Konzept werden die Transuranelemente im Brennelement als nicht verwertbarer Abfall angesehen. Von ihrer Menge her (Abb. 1, Tab. 1) ist diese Betrachtungsweise sicher richtig [1], nur 0,6 % des verbrauchten

Element	Th	U	Np	Pu	FP	TP
Anteil [%]	79,4	10	0,4	0,2	10	< 0,1
Isotop	^{232}U	^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
Anteil [%]	0,01	26,8	15,7	7	42	8,5
Isotop	^{237}Np	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
Anteil %	100	70,3	13	9,7	2,7	4,3

Tab. 1 : Element- und Isotopenzusammensetzung von HTR-HEU Brennstoff nach 15 Reaktorzyklen

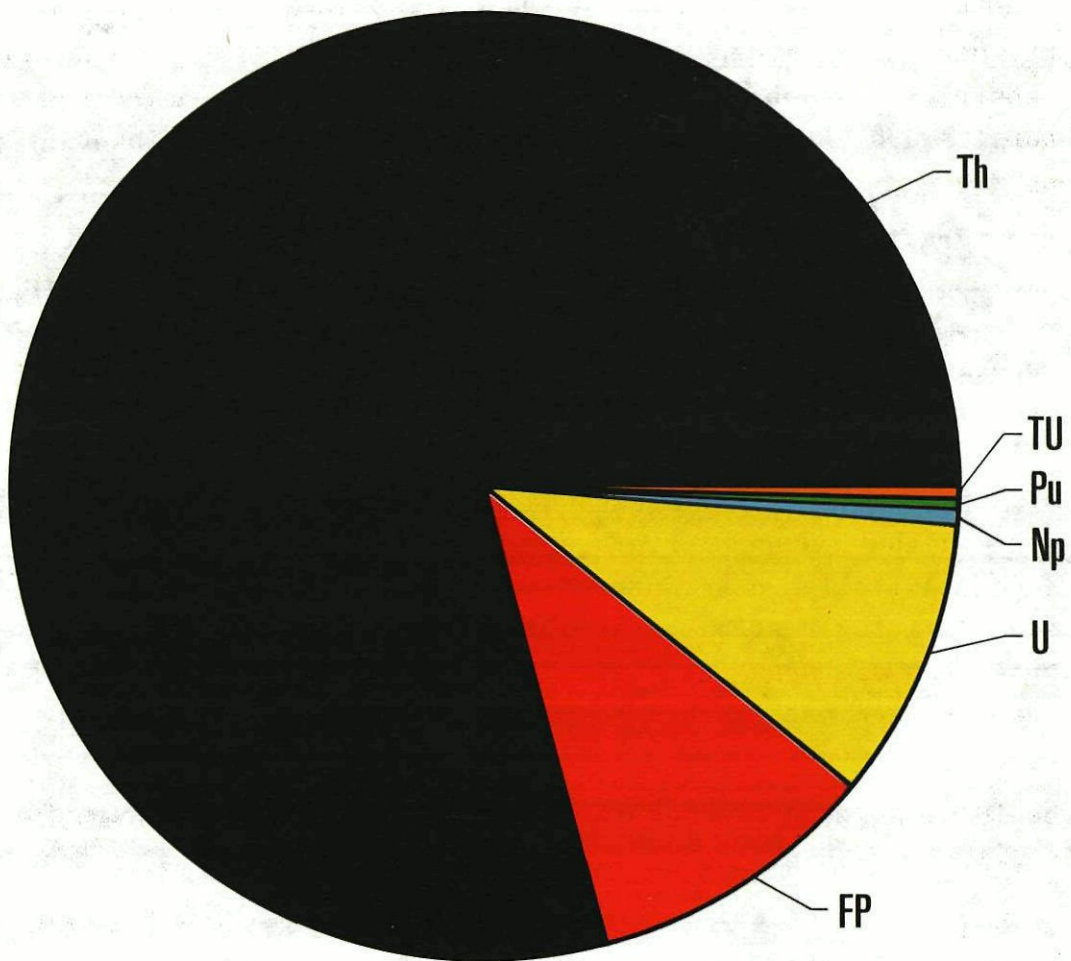


Abb. 1 : Zusammensetzung eines verbrauchten HTR - Brennelements nach 15 Reaktorzyklen

Brennstoffs bestehen aus Transurannukliden und davon sind wiederum nur 5 % (^{239}Pu + ^{241}Pu) spaltbar.

Die Radiotoxizität von Np und Pu steht allerdings in keinem Verhältnis zu ihrem mengenmäßigen Vorkommen. Tatsächlich sind sie, langfristig gesehen, die bei weitem toxischsten Komponenten eines Abfallagers (Abb. 2) [2]. Es wird deshalb zur Zeit diskutiert, ob diese Elemente überhaupt endgelagert werden sollen.

Noch gravierender für das Brennstoffkreislaufkonzept wirkt sich das chemische Verhalten bei der Wiederaufarbeitung Th-haltiger Brennelemente aus. Bei den ersten heißen Versuchsläufen hat sich gezeigt, daß zwar Np nach der extraktiven Fraktionierung der Brennstofflösung quantitativ im Abfallstrom zu finden ist, Pu aber zu 90 % im Th-, zu 10 % im U-Strom verbleibt [3]. Damit ist die oben erwähnte Strategie des Th-U-Brennstoffkreislaufs nicht mehr haltbar, wenn nicht Pu durch eine Verfahrensänderung oder einen zusätzlichen Verfahrensschritt von Th abgetrennt wird, denn Pu ist gar kein Bestandteil des hochradioaktiven Abfalls und durch die spez. α -Aktivität kann das Pu-kontaminierte Th-Produkt auch nach 20 a nicht kalt weiterverarbeitet werden.

Soll das Kreislaufkonzept in seiner ursprünglichen Form gültig bleiben, muß die Wiederaufarbeitung um zwei Verfahrensschritte erweitert werden.

- Vordekontamination des Th-Produktstroms während der Extraktion
- Abtrennung der Transurane

Schwerwiegende Eingriffe in das bereits bestehende Wiederaufbereitungsverfahren zur Erfüllung dieser Forderungen sind nach Möglichkeit zu vermeiden.

2. Untersuchung des Verhaltens der Transurane bei der Wiederaufarbeitung

Das Referenzverfahren der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen ist der zweizyklische THOREX-Prozeß (Abb. 3). Der Prozeß besteht aus zwei diskontinuierlich miteinander verbundenen Stufen [4]:

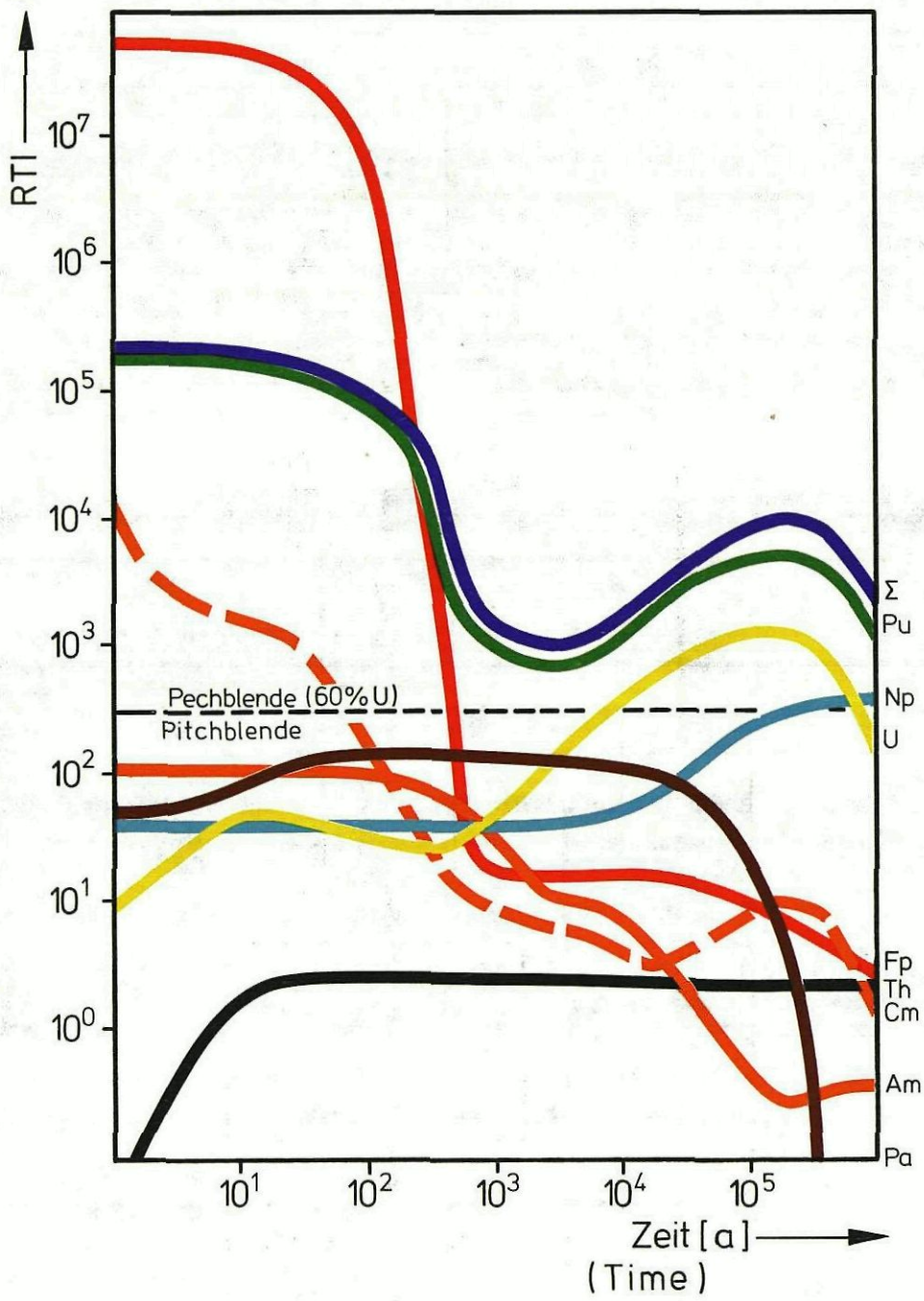


Abb. 2 : Radiotoxizitätsindex eines Abfallagers für HTR-Brennelemente (100 % FP, 100 % Pu, 100 % Np, 1 % U)

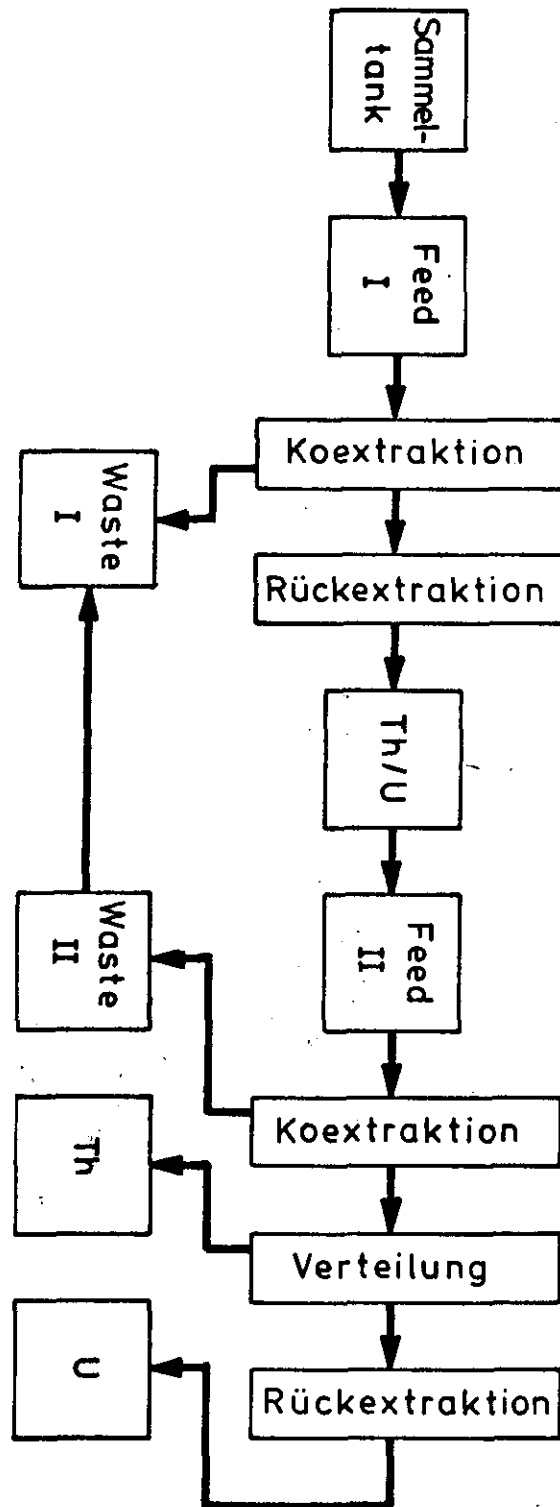


Abb. 3 : Blockschema des zweizyklischen THOREX-Prozeß

- Vordekontamination mit Ko- und Rückextraktion von Th und U und Abtrennung der Hauptmenge der Spaltprodukte (DK \approx 100).
- Feindekontamination und Fraktionierung des Schwermetalls mit Ko- und selektiver Rückextraktion von Th und U.

Der THOREX-Prozeß ist bereits erprobt und sollte durch Eingriffe so wenig wie möglich verändert werden. Ferner ist eine Vereinigung beider Transurane in einem Prozeßstrom wünschenswert, um den in Kap. 1 genannten Zielen gleichzeitig gerecht zu werden.

2.1 Möglichkeiten der Beeinflussung des Verhaltens der Transurane

Im System TBP/HNO₃ lassen sich die Aktiniden in den Oxidationsstufen + 4 und + 6 extrahieren. Unter den gegebenen Bedingungen liegen Th und U immer als extrahierbare Nitratokomplexe vor, Np und Pu können durch Zugabe geeigneter Reduktions- bzw. Oxidationsmittel als Np(IV)-, Np(VI)- bzw. als Pu(III)-, Pu(IV)- oder Pu(VI)-Verbindungen stabilisiert werden. Tab. 2 zeigt die Auswirkung einiger Redoxmittel auf die Transurane.

Redoxmittel	Oxidationsstufe	Extrahierbarkeit	Oxidationsstufe	Extrahierbarkeit
	Np		Pu	
NO _x	Np (V)	nicht extrahierbar	Pu (IV)	extrahierbar
VO ₄ ³⁻	Np (VI)	extrahierbar	Pu (IV)	extrahierbar
Fe ²⁺	Np (IV)	extrahierbar	Pu (III)	nicht extrahierbar
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Np (VI)	extrahierbar	Pu (VI)	extrahierbar
N ₂ H ₄	Np (IV)	extrahierbar	Pu (III)	nicht extrahierbar
U ⁴⁺	Np (IV)	extrahierbar	Pu (III)	nicht extrahierbar

Tab. 2 : Oxidationsstufen und Extrahierbarkeit von Np und Pu in Gegenwart verschiedener Redoxmittel

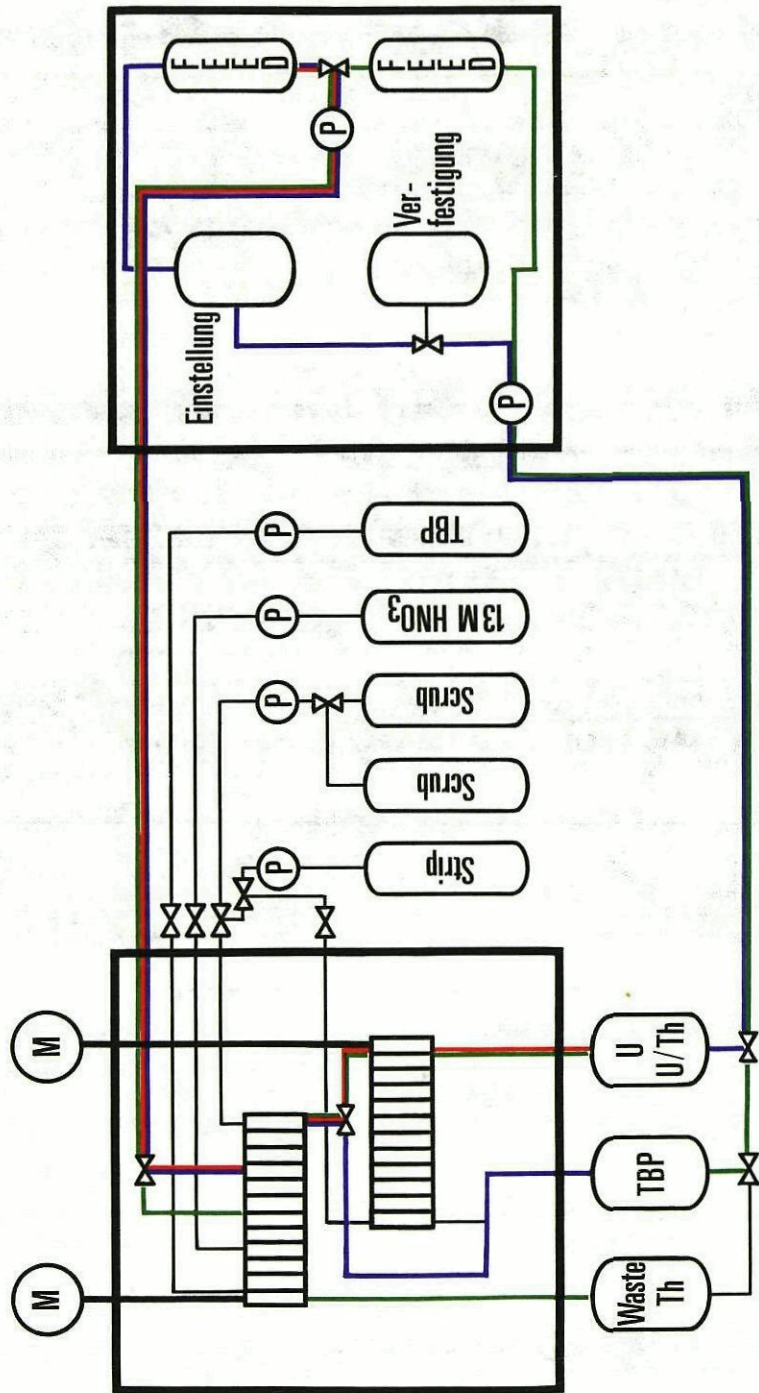


Abb. 4 : R 2 J Fließbild der Laborextraktionsanlage

2.2 Experimentelle Durchführung

Wegen ihrer hohen Radiotoxizität wurde das Extraktionsverhalten von Np und Pu während des THOREX-Prozesses unter Verwendung der Handschuhkastentechnik untersucht. Es standen zwei Mischabsetzer zur Verfügung, der Prozeß selbst wurde in drei Etappen zerlegt (s. R. & I Fließbild Abb. 4).

- 1. Etappe: Vordekontamination mit saurer Speiselösung
(roter Pfad)

Th und U wurden in der ersten Batterie gemeinsam extrahiert und in der zweiten Batterie gemeinsam rückextrahiert. Die Endströme wurden in Behältern unterhalb des Handschuhkastens aufgefangen.

- 2. Etappe: Koextraktion mit Säureunterschußspeiselösung
(blauer Pfad)

Der U/Th-Strom wurde in den zweiten Handschuhkasten überführt, aufkonzentriert und mit $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{OH}$ auf Säureunterschuß eingestellt. Die Koextraktion wurde mit einem Mischabsetzer durchgeführt, die resultierenden Ströme in den entsprechenden Behältern aufgefangen (Abfall im Wastebehälter, TBP (Th,U) im TBP-Behälter).

- 3. Etappe: Verteilung und selektive Rückextraktion
(grüner Pfad)

Der TBP/(Th,U)- Strom wurde in den zweiten Handschuhkasten überführt und ohne weitere Einstellung als Speiselösung verwendet. Im ersten Mischabsetzer wurde Th aus der organischen Phase gewaschen, im zweiten U selektiv rückextrahiert.

Die gewünschten Oxidationsstufen von Np und Pu wurden durch Zugabe der Redoxmittel in die wässrigen Wasch- (Scrub) und Rückextraktionslösungen erzeugt.

Zur Bestimmung des Extraktionsverhaltens wurden an den Ausflußstellen der Mischabsetzer Proben gezogen, in denen die Konzentration der Aktiniden durch folgende Methoden bestimmt wurden:

- Th - komplexometrisch
- U - photometrisch
- Np - polarographisch
- Pu - α -spektrometrisch

2.3 Extraktionsverhalten der Transurane

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Oxidationsstufen von Np und Pu in den Speiselösungen wurden nicht zusätzlich stabilisiert; durch die ständige Entwicklung von NO_x bei der Speiselösungseinstellung (Destillation von HNO_3 bei saurem Feed, Denitrierung bei Feed mit Säureunterschluß) liegen Np(V) und Pu(IV) vor.

Prozeßstufe	Strom	Np-Anteil %	Pu-Anteil %
Saurer Feed ohne Zugabe	Waste Th-U	> 90 < 1	1,8 98
Saurer Feed 0,01 M $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ im Scrub	Waste Th-U	94 8	10 89
Saurer Feed 0,01 Na_3VO_4 im Scrub	Waste Th-U	< 1 99	2,2 85
Säureunterschluß Feed 0,01 Na_3VO_4 im Scrub 0,01 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ im Strip	Waste Th U	7 96 < 1	0,4 96 0,2

Tab. 3 : Anteil von Np und Pu in den einzelnen Prozeßströmen

Abweichungen in der Massenbilanz sind durch Schwankungen der einzelnen Flüsse und eine damit verbundene Verschiebung des Gleichgewichts im Mischabsetzer zu erklären.

3. Beseitigung der Aktiniden

Ein endgültiges Konzept für die Aktiniden im Th-U Brennstoffkreislauf ist noch nicht gefunden. Prinzipiell sind drei Möglichkeiten denkbar:

- Beseitigung durch Endlagerung
- Beseitigung durch Rezyklierung und Verbrennung in einem Reaktor der gleichen Reaktorlinie
- Beseitigung durch Inzineration in einem Hochflußreaktor oder einem Schnellen Brüter

Die Voraussetzung für jede dieser drei Möglichkeiten ist die Vereinigung der Aktiniden - es handelt sich um Np und Pu (s. Kap. 1) - in einem für eine Weiterverarbeitung geeigneten Prozeßstrom der Wiederaufarbeitung und ist somit ein Teilproblem dieser Komponente des Brennstoffkreislaufs.

Anhand der Versuchsergebnisse (Kap. 2.3 und Abb. 5) werden die Varianten der Aktinidenbeseitigung, die dazu notwendigen Eingriffe in den Wiederaufarbeitungsprozeß und ihre Realisierbarkeit erläutert.

3.1 Aktinidenbeseitigung durch Endlagerung

Die gemeinsame Überführung der Transurane mit dem hochradioaktiven Abfall in ein lagerfähiges Produkt durch Denitrierung und Kalzinierung der Abfalllösung mit anschließender Verglasung bedeutet verfahrenstechnisch keine zusätzliche Belastung der bereits im Versuchsstadium befindlichen Abfallbehandlung. Voraussetzung ist die gemeinsame Lenkung von Np und Pu in den Abfallstrom. Verläuft die Vordekontaminationsstufe ohne Eingriff, liegen in der Speiselösung (Feed I) Np(V) und Pu(IV) vor. Np bleibt im Abfallstrom, Pu gelangt mit Th und U in die Feindekontaminationsstufe und kann dort durch Zugabe eines Reduktionsmittels (grüner Pfad) in die Waschlösung bei der Koextraktion von Th und U in der wässrigen Phase zurückgehalten werden. Durch Vereinigung beider Abfallströme ist die oben genannte Voraussetzung erfüllt.

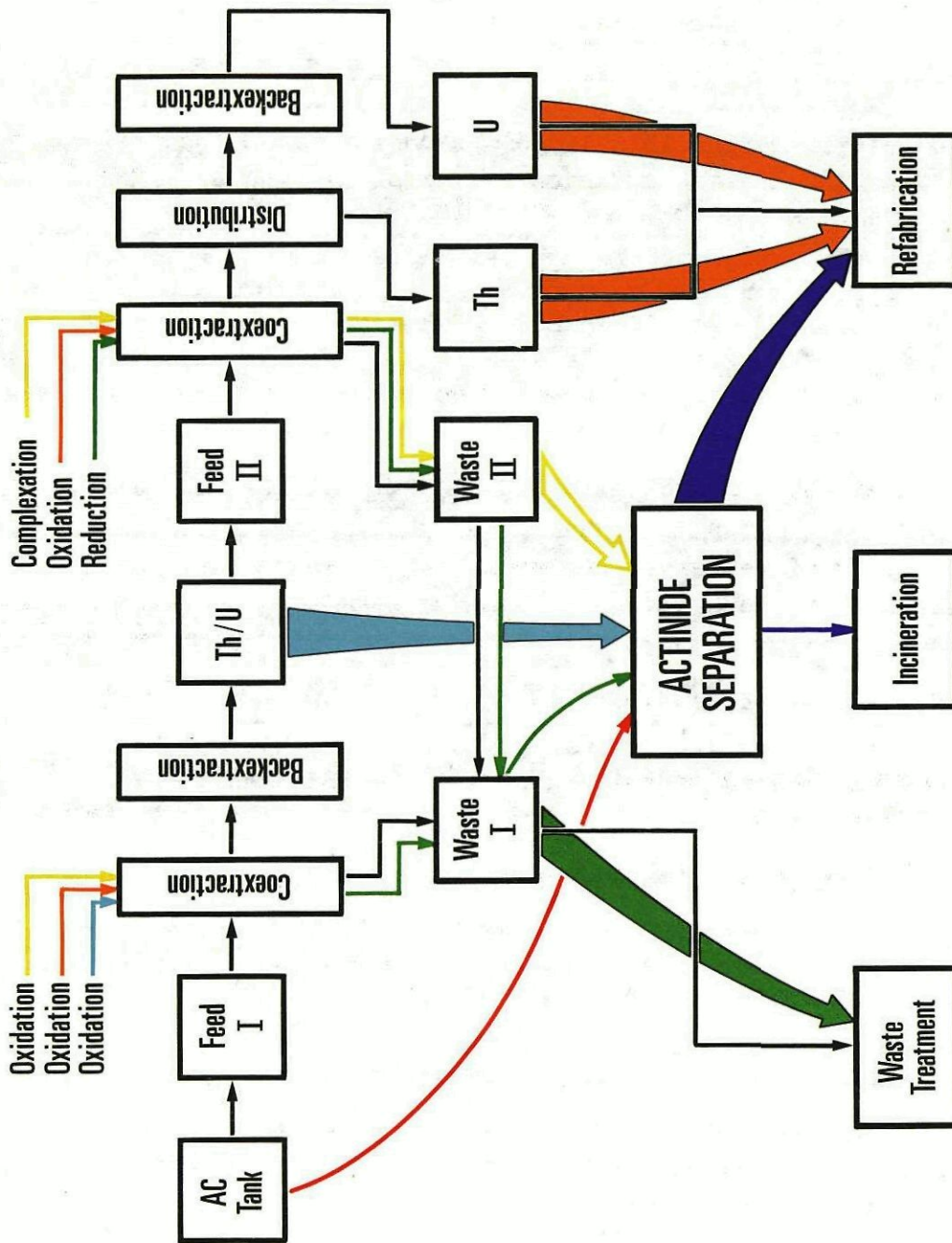


Abb. 5 : Aktinidenbeseitigung bei der Schließung des Th-U Brennstoffkreislaufs

3.2 Aktinidenbeseitigung durch Rezyklierung

Zwei Fälle müssen unterschieden werden. Wird das gesamte Schwermetall Th + U heiß refabriziert, ist eine Abtrennung der Transuranelemente unnötig. Durch Oxidation mit VO_4^{3-} bei der Koextraktion in beiden Zyklen des Thorexprozesses (oranger Pfad) werden Np und Pu in einer extrahierbaren Oxidationsstufe stabilisiert und verteilen sich zwischen die Th und U-Produktströme.

Wird nur ein Teil des Schwermetalls heiß refabriziert, müssen die Transurane abgetrennt werden und damit in einem gemeinsamen Prozeßstrom vorliegen, denn es ist sicherlich nicht möglich, Np und Pu quantitativ in den U-Strom zu überführen. Wird eine Vordekontamination des Th-Produkts von Pu gefordert, können folgende Prozeßströme für eine Aktinidenabtrennung herausgezogen werden:

- Brennstofflösung (roter Pfad)
Der Vorteil einer Aktinidenabtrennung vor der eigentlichen Fraktionierung der Brennelementbestandteile liegt im Fehlen jeglichen Eingriffs in den Extraktionsprozeß. Nachteilig ist die hohe Spaltproduktkonzentration und die damit verbundene Strahlenbelastung.
- Abfalllösung I (grüner Pfad)
Die Vereinigung der Aktiniden in der Abfalllösung wurde bereits in Kap. 3.1 diskutiert. Auch in diesem Strom macht sich die hohe Spaltproduktkonzentration nachteilig bemerkbar.
- Th-U Strom (blauer Pfad)
Durch Oxidation mit VO_4^{3-} bei der Koextraktion des 1. Zyklus des THOREX-Prozesses laufen die beiden Transurane mit Th und U mit und können aus dem Th-U Strom, dem Zwischenproduktstrom des 1. Zyklus, abgetrennt werden. Vorteilhaft ist die geringe Spaltproduktkonzentration, ein erheblicher Nachteil ist in dem großen Eingriff in das Fließschema des THOREX-Prozesses durch eine mögliche Veränderung der Zusammensetzung des Prozeßstroms zu sehen.

- Abfalllösung II (brauner Pfad)

Durchläuft der Th-U-Strom eine zweite Speiselösungseinstellung, wird Np zu Np(V) durch Entwicklung von NO_x reduziert. Durch Zusatz eines Komplexbildungsmittels kann eine ebenfalls nichtextrahierbare Spezies von Pu(IV) gebildet werden, so daß beide Elemente nach der Koextraktion in der spaltproduktarmen Abfalllösung II vorliegen. Eine Np/Pu-Abtrennung aus diesem Strom beeinflusst auch nicht mehr den THOREX-Prozeß. Bisher fehlt allerdings jegliche experimentelle Bestätigung dieses Verfahrensschritts.

Gelingt die Bildung nichtextrahierbarer Pu-(IV)-Komplexe, so ist der Abfallstrom II am besten als Ausgangslösung für eine Aktinidenabtrennung geeignet. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllbar, sollte sich die Aktinidenabtrennung auf den Th-U-Strom konzentrieren.

3.3 Inzineration

Die Inzineration von Aktiniden ist bis heute ausschließlich theoretisch behandelt worden. Es ist bereits abzusehen, daß ein neuer Brennstoffkreislauf mit Fabrikation, Wiederaufarbeitung und Refabrikation für ihre Realisierung konzipiert werden müßte und daß damit die Inzineration beliebig unwahrscheinlich wird.

4. Abtrennung der Aktiniden

Trotz der Bedeutung der Transurane Np und Pu im Th-U Brennstoffkreislauf sind sie Spurenbestandteile des verbrauchten Brennelements. Eine Abtrennung hat auch nicht ihre Isolierung, sondern die Reinigung der Wiederaufarbeitungsendströme als wichtigstes Ziel.

Bei diesen Voraussetzungen werden Verfahren mit hoher Trennleistung solchen mit großer Trennkapazität bevorzugt. Ein solches Verfahren ist die Extraktionschromatographie.

4.1 Trennsystem

Aus salpetersauren Lösungen werden Aktiniden als Hexanitratometallate(IV) bevorzugt in langkettige tertiäre Amine extrahiert. Die Verteilungskoeffizienten K_D der Aktiniden sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Verbindung	Th(IV)	Np(IV)	Pu(IV)	U(VI)
K_D	200	$1,3 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	< 0,1

Tab. 4 : Verteilungskoeffizienten einiger Aktiniden im System
TOA/2M HNO_3

Die Koeffizienten sind im Bereich $2\text{M } \text{HNO}_3 \leq \text{HNO}_3 \leq 6\text{M } \text{HNO}_3$ nahezu unabhängig von der Säurekonzentration.

Dieses Extraktionsmittel als Gemisch tertiärer Amine (Alamin 336) wird in einem Spezialverfahren der Fa. Bayer AG in eine Polystyrolmatrix einpolymerisiert und bildet zusammen mit der Matrix den Trennkörper (Lewextrel [®]).

4.2 Trennverfahren

Das Trennverfahren besteht aus den Teilschritten

- Vorbereitung der Säule
- Einstellung der Speiselösung
- Stoffaustausch in der Säule
- Elution der Säule
- Regeneration der Säule

Einzelheiten des Trennverfahrens sind in [1, 6, 7, 8] beschrieben.

4.3 Durchführung der Trennung

Für Parameterstudien wurde in zwei Handschuhkästen eine Laborapparatur (Abb. 6) aufgebaut. Die Speiselösung (simulierter Th-U Strom mit Np oder Pu) wird von einer Pumpe (Abb. 6) in die Trennsäule gefördert. Die Pumpe wird von einem Durchflußregler (FIRC = Flow Indicator Recorder Controller) kontrolliert. Nach Verlassen der Säule durchfließt die gereinigte Lösung einen Feststoffsintillator, der den Durchbruch der Aktiniden anzeigt.

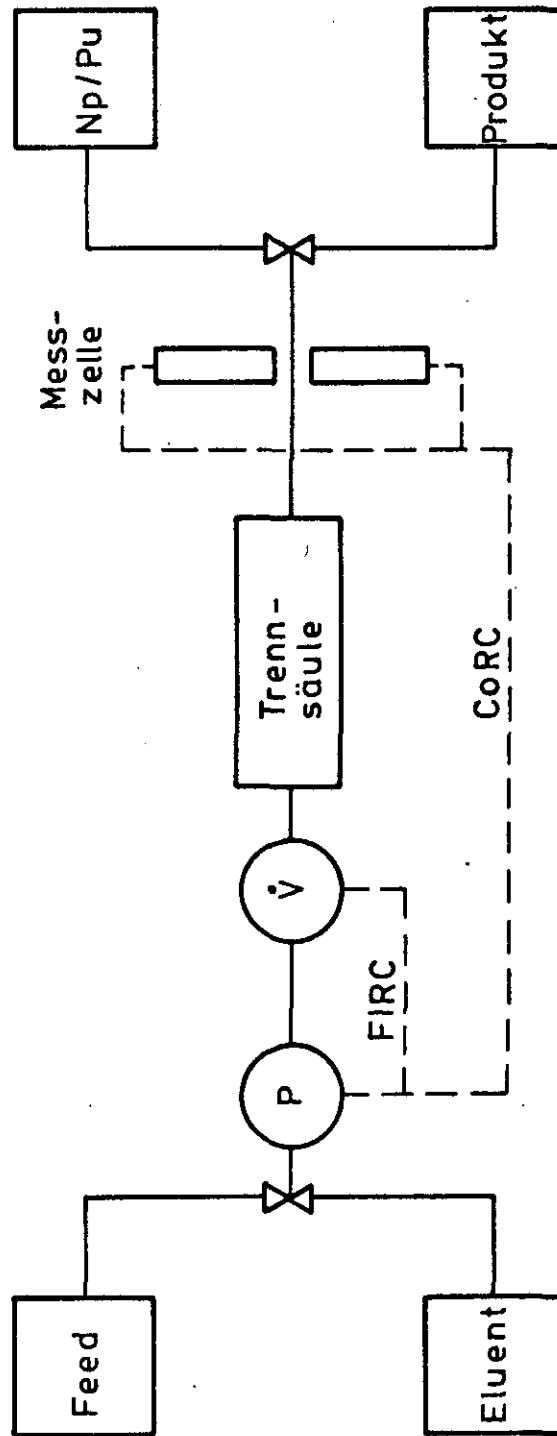



Abb. 6 : Blockscheme der extraktionschromatographischen Np:Pu-Trennung

Über das Messignal kann die Pumpe angesteuert (CoRC = Concentration Recorder Controller) und die Trennung abgebrochen werden. Anschließend wird die Säule mit 2M HNO_3 gewaschen und mit 0,1M HNO_3 /1M Zitronensäure eluiert. Die Elution wird ebenfalls von der Szintillationszelle überwacht. Nach der Regenerierung mit 2M HNO_3 steht die Säule für einen neuen Trennvorgang bereit.

Durch Parallelschaltung zweier Säulen kann der diskontinuierliche Trennvorgang quasikontinuierlich gestaltet werden. Unter diesen Bedingungen lassen sich bei einem Säulendurchmesser von 15 cm 30 l Th/U-Strom pro Stunde bzw. 0,5 m³ Th-U-Strom pro Tag durchsetzen. Die Trennhöhe beträgt bei Pu 20 cm bei Np 50 cm.

5. Zusammenfassung

Durch Stabilisierung definierter Oxidationsstufen von Np und Pu lassen sich die Transurane gemeinsam während der Wiederaufarbeitung von Th-U Brennelementen gezielt in einen der Prozeßströme lenken. Für eine Aktinidenabtrennung sind der Th-U Zwischenproduktstrom und der vordekontaminierte Abfallstrom des 2. Extraktionszyklus geeignet. Die Reinigung der Endströme erfolgt durch eine extraktionschromatographische Trennung mit Lewextrel  -Alamin.

6. Literatur

1. U. Wenzel

Jül-Report z.Z. im Druck

2. U. Wenzel, M. Laser, E. Merz

Trans. Am. Nucl. Soc. 22 (1975) 350

3. U. Wenzel, H. J. Riedel

VI Int. Symp. Mikrochem. E (1970) 271.

4. L. Schäfer, B. Wojtech, G. Kaiser, E. Merz, P. Sckuhr

AED - CONF - 71 - 100 - 22 (1971)

5. R. Kröbel, A. Meyer

.DBP 2244306 (1974)

6. D. Herz, R. Kankura, U. Wenzel

Jül 1212 (1975)

7. R. Kankura

Jül 1372 (1977)

8. G. Ritter

KFA - ICT - IB - 412 - 77 (1977)

VERFAHREN UND ANLAGEN ZUR HERSTELLUNG VON U-233-HALTIGEN BRENNSTOFFKERNEN

P. Naefe, B. Müller

1. Kerneherstellung

Im Brennstoffkreislauf des Hochtemperaturreaktors schließt sich an die Wiederaufarbeitung die Refabrikation an. Die erbrüteten und zurückgewonnenen Kernbrennstoffe werden hier wieder zu Brennelementen verarbeitet, um erneut im Reaktor eingesetzt werden zu können. Ein Brennelement nach dem z.Zt. in der Bundesrepublik Deutschland gültigen Konzept für den Kugelhaufenreaktor zeigt Abb. 1.



Durchmesser	60mm
Schale ohne Brennstoff	5mm
Volumenbeladung mit Partikeln	12,1%
Zahl der Partikel pro BE	ca 40000
Matrixdichte	1,70g.cm ⁻³
Standzeit	1100 Vollasttage
Max.Oberflächentemperatur	1000°C
Max.Brennstofftemperatur	1150°C
Max.Fluenz (E>0,1MeV)	6,4·10 ²¹ .cm ⁻²
Max. Abbrand	14,1% fima

Abb. 1 : Schnittansicht und Daten des THTR-300-Brennelementes

- Eine zentrale Zone, die beschichtete Teilchen enthält, die in Graphit eingebettet sind.
- Eine Randzone aus reinem Graphit, die die zentrale Zone umschließt.

Wie die beschichteten Teilchen aufgebaut sind, zeigt Abb. 2. Der Kernbrennstoff befindet sich entweder in Kernen aus Thorium- und Uranmischoxid oder beim sog. feed/breed-Konzept in den Abbrandkernen, die nur Uran enthalten. Der Brutstoff Thorium ist dann in gesonderten Kernen untergebracht. Gegen die Freisetzung von Spaltprodukten sind die Kerne mit verschiedenen Schichten aus Pyrokohlenstoff und ggf. aus Siliziumcarbid umhüllt.

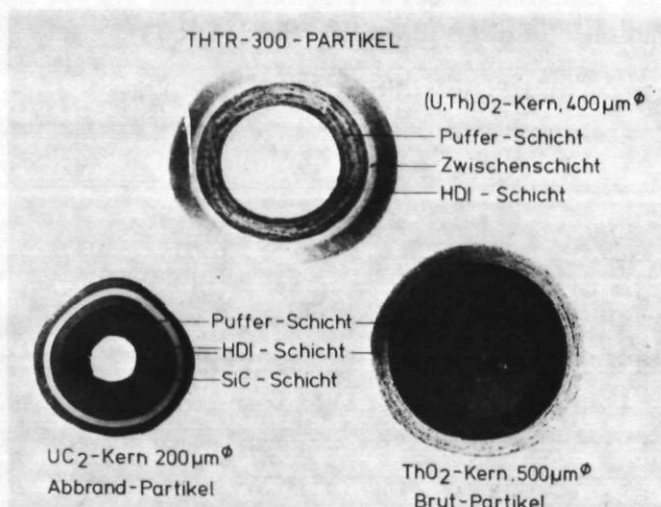


Abb. 2 : Partikeltypen für den U/Th-Brennstoffzyklus

Für eine Refabrikation sind nur die beiden Partikeltypen interessant, die Uran enthalten. Einmal der Mischoxidkern, mit einem Verhältnis Thorium zu Uran zwischen 4 zu 1 und 10 zu 1, der Durchmesser dieser Kerne beträgt ca. 400 µm. Zum Anderen beim feed/breed-Konzept, der Urancarbidkern mit 200 µm Durchmesser. Für diesen Kern wird seit einiger Zeit eine Variante diskutiert. Ein Uranoxid mit Kohlenstoffzusatz (UC_xO_y) hat sich bei Bestrahlungsversuchen als überlegen erwiesen.

Das Uran, das aus der Wiederaufarbeitung kommt, besteht aus einem Isotopengemisch, es enthält u.a. das erbrütete Uran-233, aber leider auch Uran-232. In der Zerfallsreihe dieses Isotops sind starke γ -Strahler. Die Herstellung und Beschichtung von Kernen mit wiederaufgearbeitetem Uran und die Assemblierung zu Brennelementen können also nur in "Heißen Zellen" geschehen. Der gesamte Vorgang muß fernbedient durchgeführt und gewartet werden können.

Im ICT gibt es etwa seit 1970 ein F+E-Vorhaben, das sich mit der Herstellung von Brennstoffkernen unter dem Aspekt der Fernbedienung beschäftigt. Zunächst wurden bereits bekannte Verfahren auf ihre Eignung für die Refabrikation untersucht. Es zeigte sich aber bald, das eine einfache Weiterentwicklung und Umbau für den Einsatz in "Heißen Zellen" nicht möglich war. Die Anlagenkomponenten waren zu groß, es gab komplizierte Verfahrensschritte oder es wurden große Mengen an brennbaren Waschflüssigkeiten benötigt. Es gelang zwar,

Verbesserungen und Vereinfachungen zu erreichen, aber schließlich erschien es als die beste Lösung, neue Verfahren zu entwickeln. Die fernbedienbare Kerneherstellung schien am besten realisierbar, wenn dieser Aspekt schon von den Grundlagen her berücksichtigt wird.

Wir sind heute in der Lage, zwei Verfahren vorzustellen, die so einfach sind, daß sie die Voraussetzungen für den Einsatz in "Heißen Zellen" erfüllen. Das bedeutet natürlich nicht, daß sie für die Produktion von frischen Brennstoffkernen nicht geeignet wären. Man kann sogar sagen, daß sie aufgrund ihrer Einfachheit auch hier keinen Vergleich zu scheuen brauchen.

Die Entwicklungsarbeiten beschränkten sich auf naßchemische Verfahren. Dieses Prinzip hat eine Reihe von Vorzügen und wird auch von allen anderen Kerneherstellern heute angewendet. Alle naßchemischen Verfahren gehen von echten oder kolloidalen Lösungen der Brenn- und Brutstoffe aus. Diese Lösungen werden in Tropfen zerteilt und durch eine chemische Reaktion verfestigt. Durch Nachbehandlungsschritte gelangt man schließlich zu gesinterten Kernen.

Zunächst soll der Prozeß für die Herstellung von Mischoxid- oder auch reinen Thoriumkernen beschrieben werden. Es ist der sog. EGT-Prozeß. Der Name besagt, daß hier das Prinzip der externen Gelierung in Verbindung mit der Chemie des Thoriums zugrunde liegt. Die Ausgangsmaterialien sind Thoriumnitrat und Uranyl-nitrat. Beide Salze sind Endprodukte der Wiederaufarbeitung und können ohne Zwischenbehandlung für die Kerneherstellung verwendet werden.

Das Blockfließbild des EGT-Prozesses zeigt Abb. 3. Der erste Prozeßschritt ist die Solherstellung, das ist die Zubereitung einer niederviskosen, kolloidalen Schwermetalllösung. Es wird Ammoniakgas mit Hilfe eines Dispergators in die erwärmte Lösung der Schwermetallsalze eingeleitet. Die Fällungsreaktion des Thoriumnitrates zum Hydroxid wird hierbei zu etwa 87 % vorweggenommen. Dabei entsteht Ammoniumnitrat, das als Abfallprodukt später ausgewaschen und zersetzt wird.

Als Zweites folgt die Erzeugung gleichmäßiger Tropfen aus dem Sol. Je nach Tropfengröße liegt die Frequenz bei 600 Hz für

400 μm Kerne und 400 Hz für größere, bis 700 μm . Nach einer kurzen Vorhärtung, bei der die Tropfen durch Ammoniakgas fallen, werden sie in 1 %-iger wässriger Ammoniaklösung aufgefangen. Hier wird die Fällung vervollständigt, die Tropfen sind jetzt zu Gelkugeln verfestigt. In der nun folgenden Wäsche wird das bei der Fällung entstandene Ammoniumnitrat bis auf einen Rest von max. $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l entfernt. Die Gelkugeln werden danach dem Trockner zugeführt, wo sie bei 250°C Endtemperatur kontinuierlich getrocknet werden. Zuletzt erfolgt die Sinterung zu keramischen Mischoxid- oder auch Thoriumkernen, die eine Dichte von 99 % des theoretisch möglichen Wertes haben.

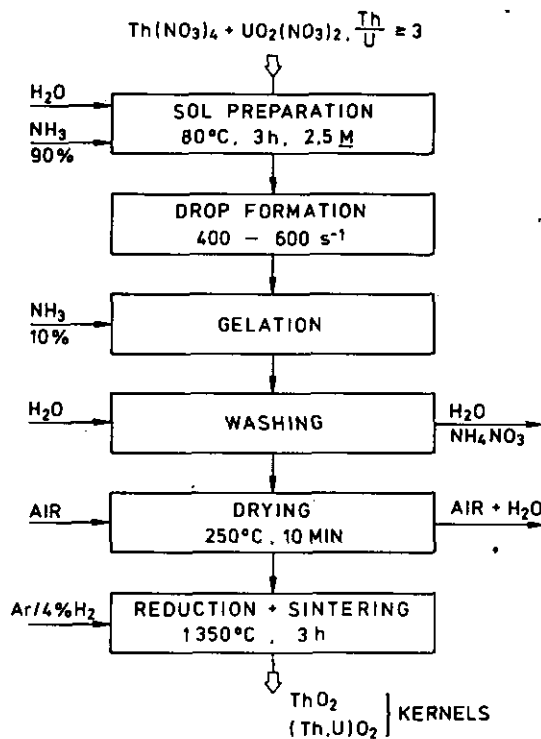


Abb. 3 : Blockfließbild des EGT-Prozesses

Es handelt sich hier um einen Prozeß, der außer Ammoniak und den Schwermetallsalzen keine Chemikalien benötigt. Es werden keine Hilfsstoffe gebraucht, etwa Polyvinylalkohol oder organische Lösungsmittel. Der einzige Abfallstoff, der entsteht, ist Ammoniumnitrat. Es ist gelungen, einen Prozeß zu entwickeln, der einfach und in wenigen Einzelschritten durchgeführt werden kann.

Es werden keine organischen Substanzen benötigt, die gegen Strahlung wenig resistent und manchmal auch feuergefährlich sind. Ein Punkt, der speziell für die Arbeit in "Heißen Zellen" wichtig ist.

Es wurde angestrebt, auch für die Herstellung von Urankernen einen besonders einfachen Prozeß zu entwickeln. Leider ermöglicht die Chemie des Urans, die diesem Verfahren zugrunde liegt, nicht eine so einfache Arbeitsweise wie beim Mischoxid. Es sind Hilfsstoffe erforderlich, die die Fällung des Uranylнитrates günstig beeinflussen. In Abb. 4 ist das Blockfließbild des als EGU-Verfahren bezeichneten Prozesses dargestellt. Der Name besagt, daß es sich hier um eine externe Gelierung des Urans handelt.

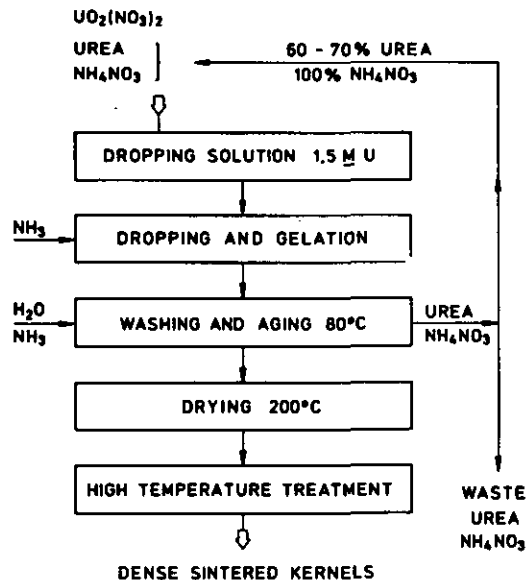


Abb. 4 : Blockfließbild des EGU-Prozesses

Die Schwermetallösung enthält in diesem Fall außer Uranylнитrat noch Harnstoff und Ammoniumnitrat. Wenn UC_2 - oder UC_xO_y -Kerne hergestellt werden sollen, muß die gewünschte Menge Kohlenstoff als Ruß beigemischt werden. Auch hier erfolgt eine Vorneutralisation, die aber wesentlich geringer ist als beim Sol des EGT-Verfahrens.

Die Tropfenerzeugung gleicht der des zuerst beschriebenen Prozesses. Wegen des kleineren Enddurchmessers der Urankerne und dem damit ebenfalls kleinen Tropfendurchmesser, sind aber beim EGU-Verfahren Frequenzen bis zu 2000 Hz möglich. Die Tropfen werden auch hier in Ammoniakgas vorgehärtet, bevor sie zur vollständigen Aushärtung zu Gelkugeln in wäßriger Ammoniaklösung aufgefangen werden. Die Konzentration in der wäßrigen Phase muß etwa 9-13 % betragen.

Die Gelkugeln werden anschließend gewaschen und dadurch von Ammoniumnitrat und Harnstoff befreit. Eine Restkonzentration von etwa 0,2 mol/l Ammoniumnitrat in der Waschflüssigkeit kann zugelassen werden. Um die Trocknungseigenschaften der Gelkugeln zu verbessern, folgte früher dem Waschen eine Alterung. Die Gelkugeln wurden dabei 15-30 min lang einer Temperatur von ca. 80°C ausgesetzt. Dabei schrumpften sie auf etwa 85 % ihres ursprünglichen Durchmessers. Nach einer zuletzt erfolgten Steigerung der Schwermetallkonzentration genügt es nun, das Waschwasser auf 60°C zu erwärmen, um gute Trocknungsergebnisse zu erzielen.

Die Trocknung geschieht, ähnlich wie beim EGT-Verfahren, kontinuierlich auf einem Bandtrockner. Die Endtemperatur liegt hier etwa bei 200°C. Die Sinterung erfolgt mit einem für den jeweiligen Urankern angepaßten Programm. UO_2 -Kerne werden bei 1450°C gesintert, UC_xO_y -Kerne bei 1800°C und UC_2 -Kerne müssen bei ca. 2500°C geschmolzen werden.

Das Blockfließbild des EGU-Verfahrens weist allerdings gegenüber dem vorher beschriebenen EGT-Prozeß eine Besonderheit aus. Der Ammoniumnitratbedarf bei der Herstellung der Gießlösung kann aus dem Waschwasser gedeckt werden. Gleichzeitig werden etwa 60-70 % des benötigten Harnstoffs rezykliert. Dieser Vorgang ist im Blockfließbild nur angedeutet. Man teilt das abfließende Waschwasser in zwei Teile, einer enthält den für die Einstellung der Gießlösung notwendigen Ammoniumnitratanteil, der andere ist Abfall. Der erste Teil wird dann eingedampft und der Herstellung der Gießlösung erneut zugeführt. Durch diese Maßnahme wird die Abfallmenge des Prozesses erheblich reduziert. In der Bilanz erscheint dann nur noch ein Teil des Harnstoffs als zusätzlich notwendiger Hilfsstoff. An dem Block der Gießlösungsherstellung muß allerdings noch Ruß erscheinen, wenn UC_2 - oder UC_xO_y -Kerne hergestellt werden sollen.

An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, daß auch der EGU-Prozeß ohne organischen Hilfsstoff auskommt. Diese Tatsache trägt dazu bei, daß der verfahrenstechnische Ablauf besonders einfach gestaltet werden kann. Es ist nicht mehr notwendig, in einem Kalzinationsschritt diesen organischen Hilfsstoff aus den Kernen auszubrennen. Die Kalzination ist deshalb besonders unangenehm, weil sie exotherm verläuft. Diese Tatsache führt entweder zu besonders umständlichen oder zu technisch relativ aufwendigen Verfahren. Es ist also besonders für die Arbeit in "Heißen Zellen" wichtig, daß die Kalzination im EGU-Prozeß weggefallen ist.

Im Folgenden soll kurz auf die technische Verwirklichung der beiden Prozesse eingegangen werden. Während der Entwicklungsarbeiten ergab sich, daß die beiden Laboranlagen, auf denen das EGU- und das EGT-Verfahren entwickelt wurden, immer ähnlicher wurden. Es hatte sich durch gegenseitige Anregungen und das Ziel einen möglichst einfachen Prozeßablauf zu erreichen, ein optimales Konzept herauskristallisiert.

Natürlich sind für die Herstellung verschiedener Kerne auch Änderungen im Verfahrensablauf und den Prozeßparametern notwendig. Das Apparatefließbild ist aber für beide gleich (Abb. 5).

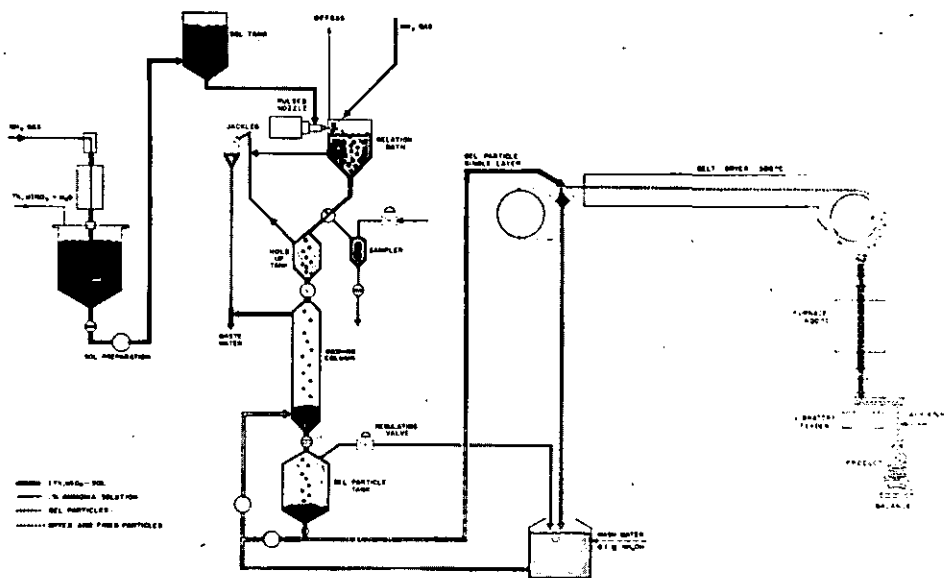


Abb. 5 : Apparatefließbild für den EGT- und EGU-Prozeß

Ganz links ist die Herstellung der Gießlösung oder des Sols dargestellt. Das für die Vorneutralisation verwendete Ammoniakgas wird durch einen Dispergator eingeleitet. Die fertige Gießlösung wird dann in einen Vorratsbehälter gepumpt, der ganz oben am Rand eingezeichnet ist. Die sog. Gießsäule ist aus drei Kolonnen und dem Gießbehälter zusammengesetzt. Vor dem Gießbehälter ist der Vibrator angeordnet, der die Erzeugung gleichmäßiger Tropfen aus der Schwermetalllösung unterstützt. Die waagerechte Anordnung des Vibrators hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Die Tropfenerzeugung läßt sich so besonders einfach an- und abfahren und kann nicht mehr durch Ammoniakgas aus dem Gießbehälter gestört werden.

Die frischen Gelkügelchen rutschen aus dem Gießbehälter in den ersten Zwischenspeicher. Diese beiden Behälter sind übrigens inzwischen vereint worden, weil keine Probenentnahme mehr notwendig ist. Dieses Puffervolumen ist notwendig, weil die Tropfenerzeugung kontinuierlich, der folgende Waschvorgang aber diskontinuierlich abläuft. Nach dem Waschen ist wieder ein Zwischenspeicher vorgesehen, von dem aus die Gelkügelchen zum Bandtrockner transportiert werden. Die getrockneten Kerne fallen schließlich in einen Ofen, in dem sie als vertikale Fließschüttung langsam gesintert werden. Dieses vertikale Sinterverfahren wird noch erprobt, es kann auch nur für Mischoxid- oder Thoriumkerne angewendet werden. Für reine Urankerne muß hier ein Durchstoßofen eingesetzt werden.

Die erste Stufe für den Aufbau einer fernbedienbaren Technikumsanlage wurde vor kurzem abgeschlossen (Abb. 6). Die Fernbedienung beschränkt sich z.Zt. noch auf die Tropfenerzeugung, das Waschen und das Trocknen. Die Solvorbereitung, der Transport vom Wäscher zum Trockner und das Sintern müssen noch vor Ort bedient werden. Es sollen nun erste Erfahrungen gesammelt werden. Eine vollständig fernbedienbare Kerneherstellung wird dann nach zwei noch folgenden Ausbaustufen demonstriert werden können. Die Anlage hat einen Durchsatz von 0,7 kg Uran pro Stunde für Abbrandkerne oder 2 kg Schwermetall pro Stunde für Mischoxid- oder auch reine Thorium-Kerne.

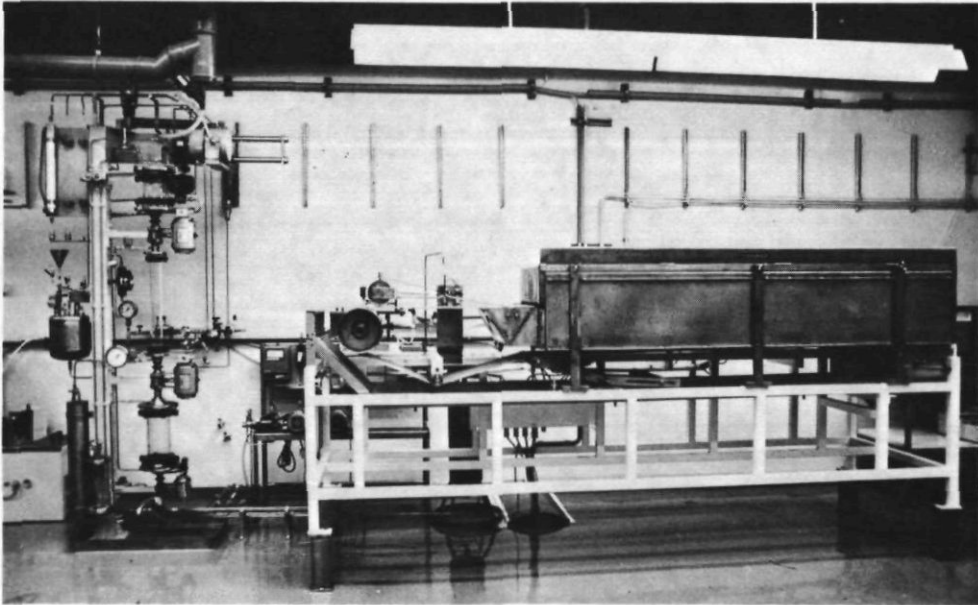


Abb. 6 : Anlage zur Herstellung von dichten Kernen im Technikumsmaßstab

2. Behandlung der Waschlösungen aus den Kerneherstellungsverfahren

Sowohl beim EGU- als auch beim EGT-Verfahren fallen schwachkontaminierte Abwässer an. Es handelt sich hierbei um den Überlauf aus der Gießsäule und der Gelkugelwäsche. In erster Näherung sind z.B. beim EGU-Verfahren je kg verarbeitetes Uran 12 Liter Abwasser zu behandeln.

Das Abwasser enthält beim EGU-Prozeß je Liter etwa 5-7 Mol freien Ammoniak, 0,7 Mol Ammoniumnitrat, 0,4 Mol Harnstoff und 27 mg Uran. Beim EGT-Verfahren sind die Ammoniumnitrat- und Schwermetallkonzentrationen ähnlich, Ammoniak ist nur etwa mit 1 Mol/l enthalten, Harnstoff gar nicht.

Außer dem Abwasser aus dem EGU- und EGT-Verfahren kann man mit der im ICT entwickelten Methode auch die Filtrate aus anderen Prozessen der Kernbrennstoff herstellenden Industrie behandeln.

Abb. 7 zeigt als Beispiel ein Blockdiagramm für die Behandlung von Abwasser aus dem EGT-Prozeß. Filtrate aus der UO_2 -Pelletherstellung können nach demselben Schema behandelt werden. Beim EGU-Verfahren sind kleine Änderungen nötig.

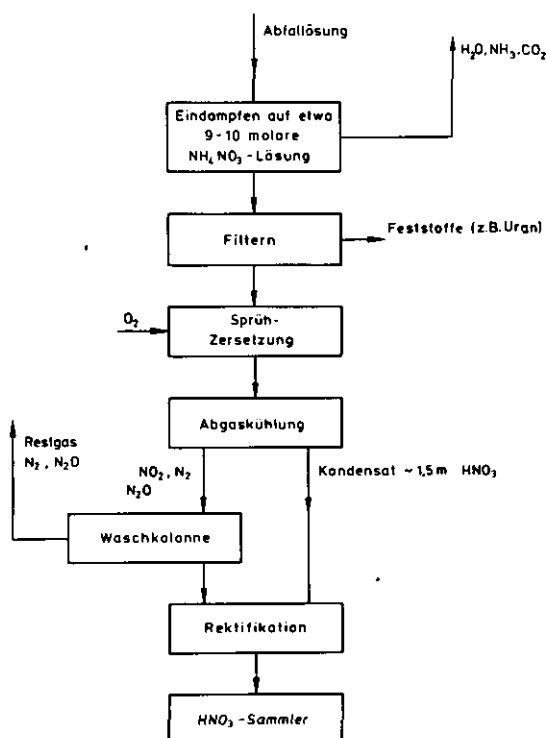


Abb. 7 : Blockfließbild für die Ammoniumnitratzersetzung

Das Abwasser wird zunächst eingedampft, um die Salzkonzentration zu erhöhen und flüchtige Bestandteile wie CO₂ und NH₃ auszutreiben. Dabei fallen 98 % des Schwermetalls, seine Zerfallsprodukte und evtl. enthaltenes Eisen aus. Diese Stoffe werden anschließend ausgefiltert. Die Konzentration der eingedampften Abfallösungen beträgt 9-10 Mol/l bezogen auf Ammoniumnitrat.

Die Salzlösung wird mit Einstoffdüsen in ein beheiztes Reaktionsrohr eingesprüht. Der Zersetzungsprozeß des Ammoniumnitrates findet dann bei 300-600°C statt. Die noch in der Lösung vorhandenen Schwermetalle lagern sich zum Teil dort ab, wo der Sprühkegel die Rohrwand trifft. Der andere Teil bleibt bei dem hier gezeigten Prozeß, im dem Salpetersäure zurückgewonnen wird, im Kondensat gelöst. Die Ablagerung an der Wand des Reaktionsrohres kann durch Einsprühen von Salpetersäure von Zeit zu Zeit gelöst werden.

Als Beispiel für die bei der Behandlung der Abfallösung entstehenden Stoffe ein Versuchsergebnis :

Abgas : $N_2 = 42,4 \text{ Vol-\%}$, $N_2O = 14,5 \text{ Vol-\%}$
 $NO = 27 \text{ Vol-\%}$, $NO_2 = 16,1 \text{ Vol-\%}$

Kondensat : 0,81 molare Salpetersäure mit 1 g Ammonium-
 nitrat pro Liter, das entspricht 0,1 % der
 ursprünglich vorhandenen Menge.

Mit Harnstoff in der Abfalllösung ergeben sich etwas andere Werte.
Als Beispiel ein weiteres Versuchsergebnis :

Abgas : $N_2 = 50,3 \text{ Vol-\%}$, $N_2O = 11,7 \text{ Vol-\%}$
 $NO = 19 \text{ Vol-\%}$, $NO_2 = 1,2 \text{ Vol-\%}$
 $CO_2 = 17,8 \text{ Vol-\%}$

Kondensat : 0,2 Mol NH_3 /l mit 0,77 g Ammoniumnitrat
 pro Liter, das entspricht wieder 0,1 %
 der ursprünglich vorhandenen Menge.

Falls die Harnstoffkonzentration im Waschwasser höher ist, als für
optimale Zersetzungreaktion erforderlich, kann dem Waschwasser
nach dem Eindampfen eine entsprechende Menge Salpetersäure zuge-
geben werden.

Abb. 8 zeigt eine Ansicht der Zersetzungsanlage.



Abb. 8 : Anlage für die Zersetzung von Ammoniumnitrat

Es konnte mit diesem Aufbau ein Durchsatz von 6 kg Abfalllösung pro Stunde erzielt werden. Bezogen auf das Waschwasser des EGU-Verfahrens entspricht das 350 Liter Waschwasser pro Stunde. Diese Menge wiederum entspricht einem Durchsatz in der Kerneherstellung von 32 kg Uran pro Stunde.

KOMPONENTEN FÜR EINE REFABRIKATIONSGERECHTE ANLAGE ZUR BESCHICHTUNG VON HTR-BRENNSTOFFEN

E. Barnert, W. Bolt

Für einen sicheren Einschluß bei der bei Kernspaltung entstehenden festen und gasförmigen Spaltprodukte werden die Brennstoffkerne des HTR mit mehreren Schichten aus Pyrokohlenstoff oder gegebenenfalls mit Siliciumcarbid umhüllt.

Abb. 1 zeigt als Beispiel zweifach mit Pyrokohlenstoff beschichtete Thoriumoxidkerne. Die sogenannte BISO-Beschichtung.

Das Aufbringen der Beschichtungen auf die Brennstoffkerne erfolgt heute ausschließlich chargenweise in Wirbelschichtreaktoren.

Abb. 2 zeigt die schematische Darstellung eines solchen Reaktors.

Die zu beschichtenden Brennstoffkerne befinden sich im unteren, konischen Teil des Reaktionsrohres. Durch ein koaxial angeordnetes Widerstandsheizelement wird dem Beschichtungsprozeß die erforderliche Wärmeenergie zugeführt. Durch Einblasen von Trägergas und Beschichtungsgas von unten wird die Kerneschtüttung in einen wirbelnden Zustand versetzt. Das Trägergas ist ein Inertgas (Argon); das Beschichtungsgas im Falle der Pyrokohlenstoff-Beschichtung ein Kohlenwasserstoff wie Azetylen, Propylen oder Methan; im Falle der Beschichtung mit Siliciumcarbid ist es Methyltrichlorsilan. Bei Temperaturen zwischen 1000°C und 2000°C findet eine thermische Zersetzung des Beschichtungsgases statt und Pyrokohlenstoff bzw. Siliciumcarbid werden auf den Brennstoffkernen abgeschieden.

Die bis heute in der Fabrikation zur Beschichtung von HTR-Brennstoffkernen verwendeten Anlagen können in ihrer gegebenen Form nicht unbedingt auch in der Refabrikation, d.h. im "Heiß-Zellen-Betrieb" eingesetzt werden. Vielmehr müssen bestimmte Komponenten der bestehenden Anlagen den aus der Refabrikation resultierenden Forderungen angepaßt werden.

Im Rahmen dieses Vortrages möchte ich Ihnen eine neue refabrikationsgerechte Anströmeinheit für einen Beschichtungsreaktor vor-

stellen und außerdem über Verfahren zur Beseitigung des bei der Beschichtung anfallenden Rußes berichten.

Ein bisher nicht zufriedenstellend gelöstes Problem bei der Beschichtung bilden Aufwachsungen von Pyrokohlenstoff, die bevorzugt am Eintrittsort des Beschichtungsgases in das Partikelbett entstehen. Abb. 3 zeigt solch eine typische Aufwachsung. Man hat bisher versucht, diese Aufwachsungen durch unterschiedliche Formgebung des Gaseintrittsortes, d.h. durch den Einsatz verschiedenster Anströmeinheiten, vor allem aber durch intensive Kühlung des Gaseintrittsortes - meist mit Wasser - zu verhindern. Dies ist jedoch nicht zufriedenstellend gelungen.

Es muß daher heute nach jedem Beschichtungsvorgang der Bettboden des Reaktors ausgewechselt bzw. gereinigt werden. [1,2]. Hierdurch entstehen im Arbeitszyklus einer Beschichtungsanlage Wartungs- bzw. Totzeiten, die in der Refabrikation nicht akzeptiert werden können.

Weiterhin ist die oben erwähnte Wasserkühlung im Heißzellenbetrieb aus Kritikalitäts- und Sicherheitsgründen unerwünscht.

Die Forderungen, die an eine Anströmeinheit gestellt werden, die als Komponente in einem refabrikationsgerechten Beschichtungsreaktor eingesetzt werden soll, können wie folgt zusammengefaßt werden.

- 1) Keine Aufwachsungen.
- 2) Verzicht auf Wasserkühlung.
- 3) Möglichkeit des Abziehens der heißen beschichteten Partikeln zur Beschleunigung des Arbeitsrhythmus.
- 4) Einfacher Aufbau und damit einfache Handhabung.

Ein System das diese Bedingungen weitgehend erfüllt, zeigt die schematische Darstellung der Abb. 4.

Die Arbeitsweise ist wie folgt:

Das Beschichtungsgas verläßt das Zuführungsrohr und tritt als freier laminarer Zentralstrahl durch die Blendenöffnung in das Partikelbett ein, ohne die heiße Blendenkante zu benetzen. Das Zuführungsrohr ist axial verschiebbar. Sein oberes Ende weist

eine Temperatur auf, die geringer ist als die Zersetzungstemperatur des Beschichtungsgases. Konzentrisch um den Zentralstrahl wird ein Ringstrahl aus Trägergas geführt, der durch den Ringspalt zwischen Zentralstrahl und Blendenkante in das Partikelbett eintritt. Die poröse Platte sorgt für ein gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil des Ringstrahles.

Abb. 5 zeigt die Fotografie eines im Betrieb befindlichen Glasmodells der Anströmeinheit. Man erkennt deutlich, wie der durch Rauch sichtbar gemachte Zentralstrahl (Beschichtungsgas) durch die Blendenöffnung in das Partikelbett eintritt, ohne die Blendenkanten zu benetzen. Der koaxiale Ringstrahl (Trägergas) ist nicht sichtbar.

Nun zu den oben genannten vier Forderungen:

Einfacher Aufbau und einfache Handhabung der Anströmeinheit, Forderung Nr. 4, sind von der Konstruktion her gegeben.

Das Abziehen der heißen, beschichteten Partikeln, Forderungen Nr. 3, kann entweder durch das Zuführungsrohr oder durch den Ringkanal geschehen. Hierzu muß das Gasangebot soweit gedrosselt werden, daß in der Blendenöffnung die Balancegeschwindigkeit des Partikelbettes unterschritten wird und so die Partikeln durch die Blendenöffnung nach unten fallen.

Die Forderung nach Verzicht auf die Wasserkühlung wird erfüllt durch den variablen Abstand zwischen Oberkante des Zuführungsrohres und der Blendenöffnung, sowie durch die spezielle Führung des Beschichtungsgases.

Zur Prüfung des Verhaltens der Anströmeinheit in Bezug auf die Pyrokohlenstoffaufwachungen, Forderung Nr. 1, wurde das System in der in Abb. 6 gezeigten Beschichtungsanlage getestet.

In Abb. 7 ist der Blendeneinsatz, d.h. der Eintrittsort des Beschichtungsgases in das Partikelbett nach drei Beschichtungsversuchen gezeigt. Das Schliffbild zeigt einen radialen Schnitt durch die Blendenflanke in 50 facher Vergrößerung.

Wie man erkennt, treten lediglich sehr geringe Ablagerungen von Pyrokohlenstoff auf. Sie bilden einen sehr dünnen und gleichmäßigen Belag, der das Wirbelverhalten des Partikelbettes nicht beeinflusst. Die Blendenkante bleibt völlig frei.

Basierend auf dieser Anströmeinheit wird z.Z. im Institut für Chemische Technologie eine luftgekühlte Beschichtungsanlage erstellt. Angestrebt wird ein quasi-kontinuierlicher Beschichtungsbetrieb mit einer möglichst hohen Anzahl von Beschichtungsvorgängen zwischen den erforderlichen Wartungsintervallen.

Bei der Beschichtung der HTR-Brennstoffkerne durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen werden etwa 50.% bis 70 % des eingesetzten Kohlenstoffes als Pyrokohlenstoff auf den Partikeln abgeschieden. Der Rest wird als Ruß mit dem Abgas aus dem Beschichtungsreaktor ausgetragen.

Die Beseitigung des Rußes wirft besondere Probleme auf, wenn der Ruß wie im Falle der Refabrikation, z.B. durch Abrieb mit dem zu beschichtenden Brennstoff kontaminiert und so stark radioaktiv wird.

Unter Berücksichtigung der Anforderungen eines "Heißen Betriebes" wurden drei Verfahren untersucht, nämlich

- Trockenfilterung
- Naßfilterung oder auch Perchloräthylenwäsche
- Direkte Rußverbrennung

Die Möglichkeiten der Trockenfilterung wurden mittels eines Beutelfilters, der in die Abgasstrecke der in Abb. 6 gezeigten Beschichtungsanlage eingebaut wurde, untersucht. Der Filterwirkungsgrad betrug durchschnittlich 99,5 %. Die dem Beutelfilter nachgeschalteten Absolutfilter mit einer Porengröße $< 0,3 \mu\text{m}$ wurden nur gering belastet.

Die Trockenfilterung hat, eingesetzt im "Heißzellenbetrieb", jedoch folgende Nachteile:

- 1) Aufwendige und umständliche Wartung durch Auswechseln des Filtermaterials nach einer bestimmten Standzeit.
- 2) Mit dem Filtermaterial fällt ein radioaktiver Abfall an.
- 3) Der anfallende Ruß muß wegen seiner geringen Dichte vor einer Endlagerung noch kompaktiert werden.

Bei der Abgaswäsche fallen diese Nachteile fort, da der Ruß in der Waschflüssigkeit gebunden ist.

Zur Überprüfung dieses Verfahrens wurde ein Abgaswäscher konstruiert und gebaut, der verschiedene Varianten der Abgaswäsche zuließ.

So z. B.:

- die Sprühdüsenwäsche
- Durchströmen des Abgases durch die Waschflüssigkeit
- Voragglomerieren durch Zyklonströmung
- entsprechende Kombinationen.

Als Waschflüssigkeit wurde aus Gründen der Kritikalität und des guten Benetzungsvermögens für Ruß Perchloräthylen (C_2Cl_4) verwendet.

Die besten Ergebnisse wurden mit Vorbenetzung des Rußes beim Durchströmen der Waschflüssigkeit und anschließender Sprühdüsenwäsche erzielt. Der Abscheidegrad lag hierbei bei Azetylenruß bei durchschnittlich 99,98 %. Bei Propylenruß lag er mit durchschnittlich 99,97 % geringfügig niedriger. Der Grund hierfür ist in der geringeren Teilchengröße des Propylenrußes zu sehen.

Bei der Rußwäsche wird der Ruß bei einem Gehalt von etwa 60 bis 70 g pro Liter Waschflüssigkeit über ein Papierfilter ausgefiltert und anschließend mit dem Filtermaterial entweder verbrannt oder endgelagert.

Die vollständige Abgasbehandlung mit den einzelnen Komponenten ist in der Abb. 8 dargestellt. Das rußhaltige Abgas wird im Wäscher gereinigt. Anschließend passiert es einen Trockner. Dieser dient der Rückführung des im Abgas befindlichen Perchloräthylendampfes. Im Absolutfilter werden noch eventuell im Abgas befindlicher Partikelantrieb und Restruß ausgefiltert. Von dort geht das Abgas durch Zumischen von Luft, unter die Explosionsgrenze von Wasserstoff, verdünnt in die Atmosphäre.

Das eleganteste Verfahren zur Rußbeseitigung ist die direkte Verbrennung. Hierbei wird auch gleichzeitig der bei der Pyrolyse entstehende Wasserstoff beseitigt, der bei allen anderen Verfahren zusätzlichen Aufwand erfordert.

Die Hauptprobleme bei der direkten Verbrennung, nämlich die stark schwankende Abgasmenge und -zusammensetzung sowie die hohe Feststoffkonzentration, konnten mit einem Drallbrenner aus Quarzglas gelöst werden.

Die Funktionsweise dieses Drallbrenners ist in Abb. 9 dargestellt.

Die Verbrennungsluft tritt tangential in den Brenner ein und erzeugt einen rotierenden Luftstrom. Aus Fliehkraftgründen herrscht im Zentrum des unteren Brennerteils ein Unterdruck. Erreicht dieser Unterdruck einen bestimmten Wert [3], bezogen auf den Staudruck der Durchsatzströmung, bildet sich eine schraubenförmige Luftströmung aus, die stabil an der Brennerwand anliegt. Kurz vor dem Austritt aus dem Brenner wird etwa die Hälfte der Luft nach innen abgelenkt und entlang der Brennerachse zum Brennereintritt zurückgesaugt. Hier prallt sie auf den eintretenden Brennstoff, stülpt sich radial auseinander und strebt wieder mit dem Frischluftdurchsatz dem Austritt zu.

Zwischen der Durchsatzströmung und der Rückströmung stellt sich eine Zone höchster Turbulenz ein. Führt man in dieses Turbulenzfeld Brennstoff, z. B. Gas oder Ruß ein, und zündet dies, so bildet sich eine Flamme aus, deren Form sich mit der Turbulenzzone deckt.

Da die gesamte Verbrennungsluft zwischen der Brennkammerwand und der Flamme hindurchläuft, bildet sich dort ein Kaltluftschleier aus, der die Wand kühlt und sauber hält. Die Abb. 10 zeigt die Zeichnung des verwendeten Brenners.

Besondere Merkmale des eingesetzten Drallbrenners sind

- der große Regelbereich,
- die hohen möglichen Durchsätze,
- die hohe Wärmedichte,
- die relative Unempfindlichkeit gegen wechselnde Gaszusammensetzung
- und nicht zuletzt die einfache Bauweise.

Das Diagramm in Abb. 11 zeigt den stabilen Arbeitsbereich des Brenners. Aufgetragen sind die unteren Betriebsgrenzen für verschiedene Zusammensetzungen des Abgases in Abhängigkeit vom eingesetzten Erdgas und der Verbrennungsluft.

Man erkennt an den drei fast aufeinander fallenden Kurven, daß ab einer bestimmten Abgasmenge die untere Stabilitätsgrenze des Brenners, bezogen auf ein bestimmtes Erdgasangebot, nur unwesentlich vom Luftdurchsatz abhängt. Durch dieses Verhalten wird eine störungsfreie Verbrennung auch bei stark schwankender Abgaszusammensetzung möglich. Eine schnelle Nachregelung der Verbrennungsluft ist also nicht erforderlich.

Bei Verbrennungsversuchen mit der in Abb. 10 gezeigten Brennerausführung wurden unter Bedingungen, wie sie bei der Beschreibung herrschen, Verbrennungswirkungsgrade von 99,6 % bis 99,9 % ohne Sauerstoffzugabe erzielt.

Die maximale Belastbarkeit des Brenners liegt bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff bei über 550 g (15 Liter) Ruß pro Stunde.

Das Fließbild einer Rußverbrennungsanlage mit seinen Komponenten ist in Abb. 12 dargestellt. Dem Brenner sind hier ein Kühler, ein Gebläse, ein Trockner und ein Absolutfilter nachgeschaltet. Das Gebläse wird benötigt, um die störende Wirkung des hohen Druckverlustes des Absolutfilters auf die Verbrennung zu eliminieren.

Literatur

- [1] U. Tillessen, J. Baier et al.
Entwurf einer fernbedienbaren Beschichtungsanlage
Zwischenbericht Aug. 1975
HOBEG - 251
- [2] W. J. Lackey
Persönliche Mitteilungen, Mai 1975
- [3] F. Schoppe
Impulsgefeuerte Industrieöfen
VDI-Bericht Nr. 95 1966
- [4] Zur Verfertigung gestellt von der
Firma HOBEG, Hanau.

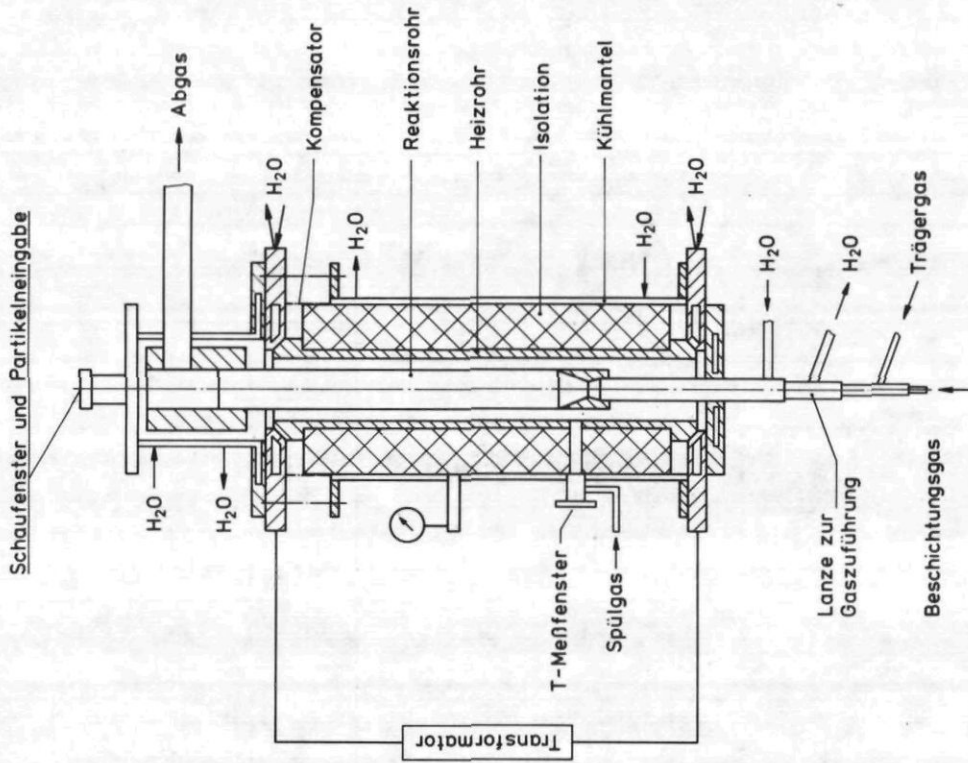


Abb. 2 : Schematische Darstellung eines Wirbelschichtreaktors

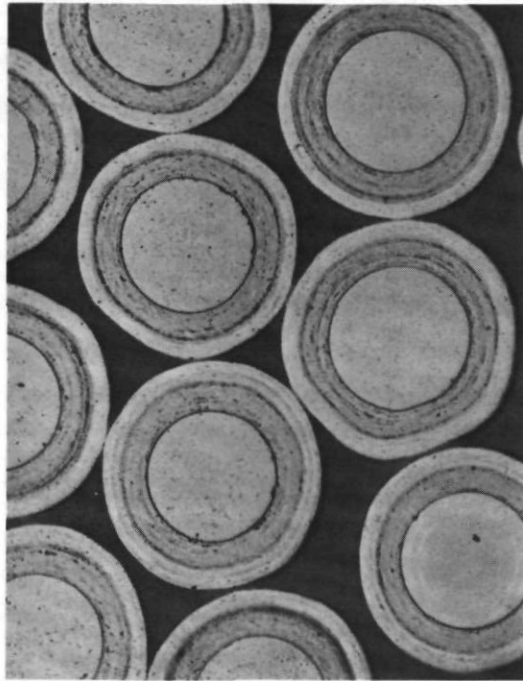


Abb. 1 : Zweifach mit Pyrokohlenstoff beschichtete Thoriumoxidkerne

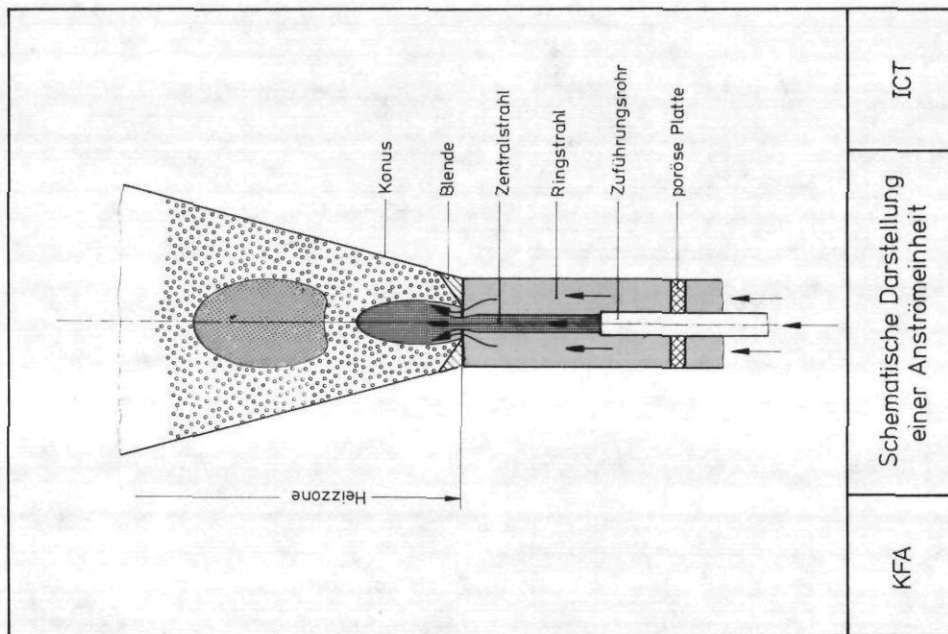


Abb. 4 : Schematische Darstellung einer Anströmeinheit

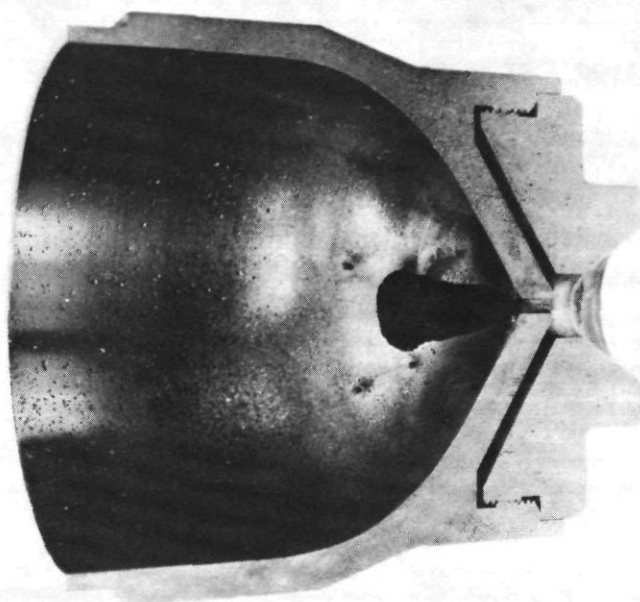


Abb. 3 : Typische Aufwachsung von Pyrokohlenstoff [4]

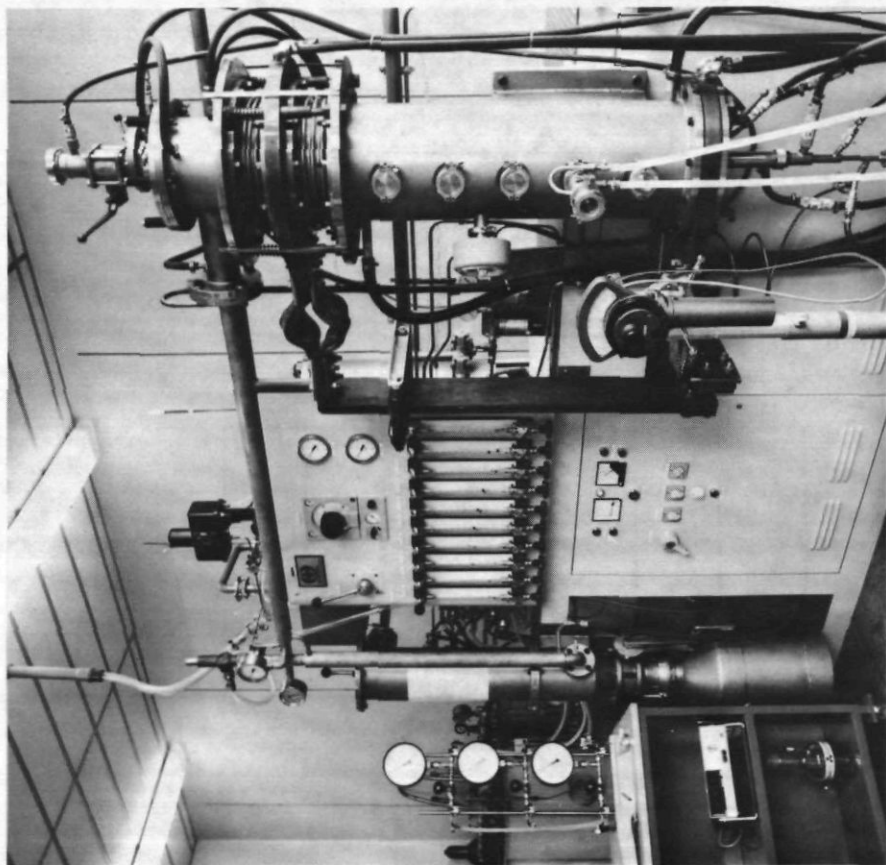


Abb. 6 : Beschichtungsanlage

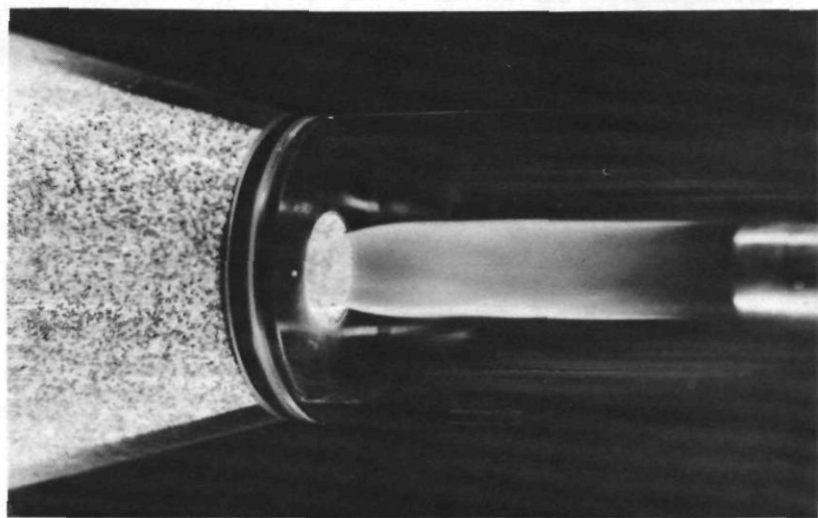


Abb. 5 : Glasmodell der Anströmeinheit

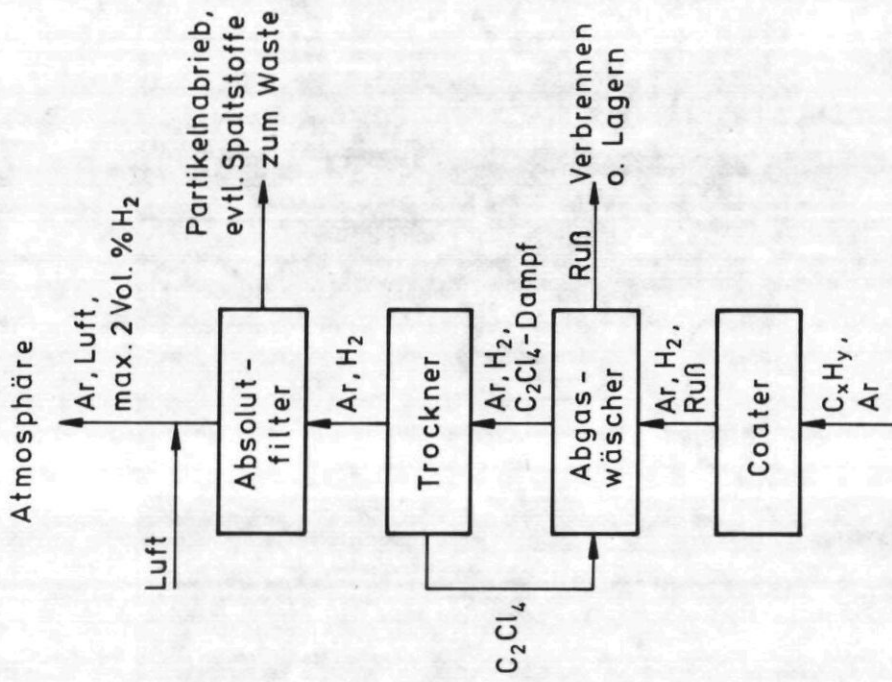


Abb. 8 : Abgasbehandlung mit Perchloräthylen-
wäsche

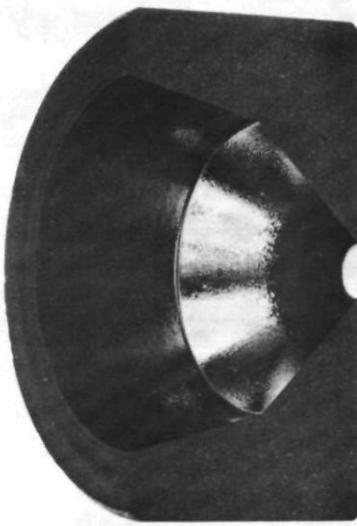


Abb. 7 : Blendeneinsatz und
Blendenflanke

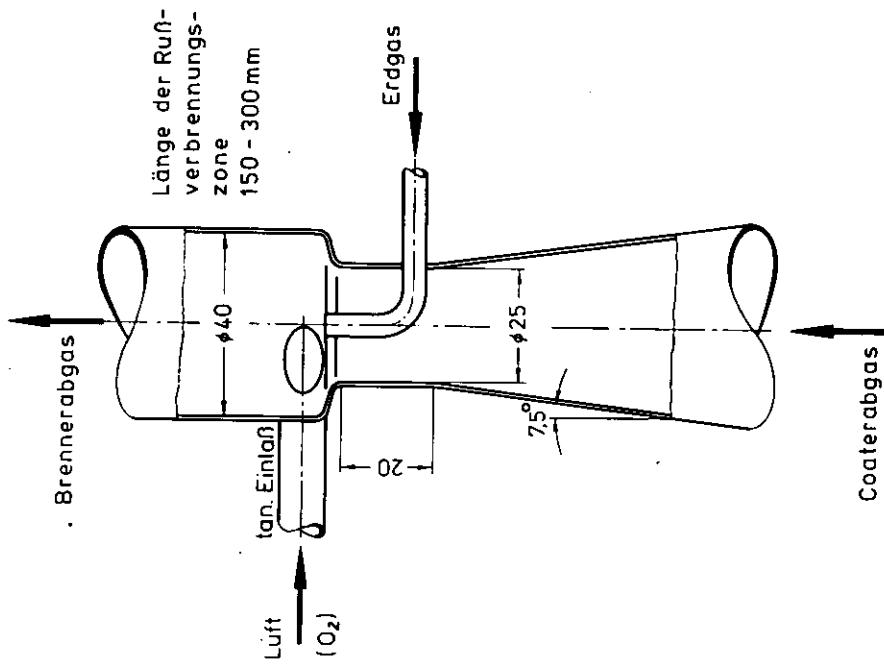


Abb. 10 : Drallbrenner für Beschichtungsabgas

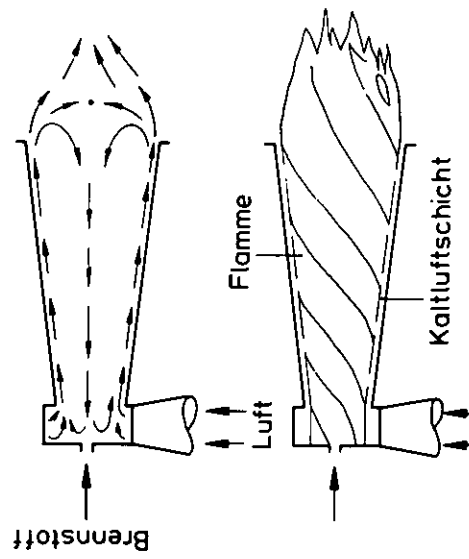


Abb. 9 : Schema eines Drallbrenners

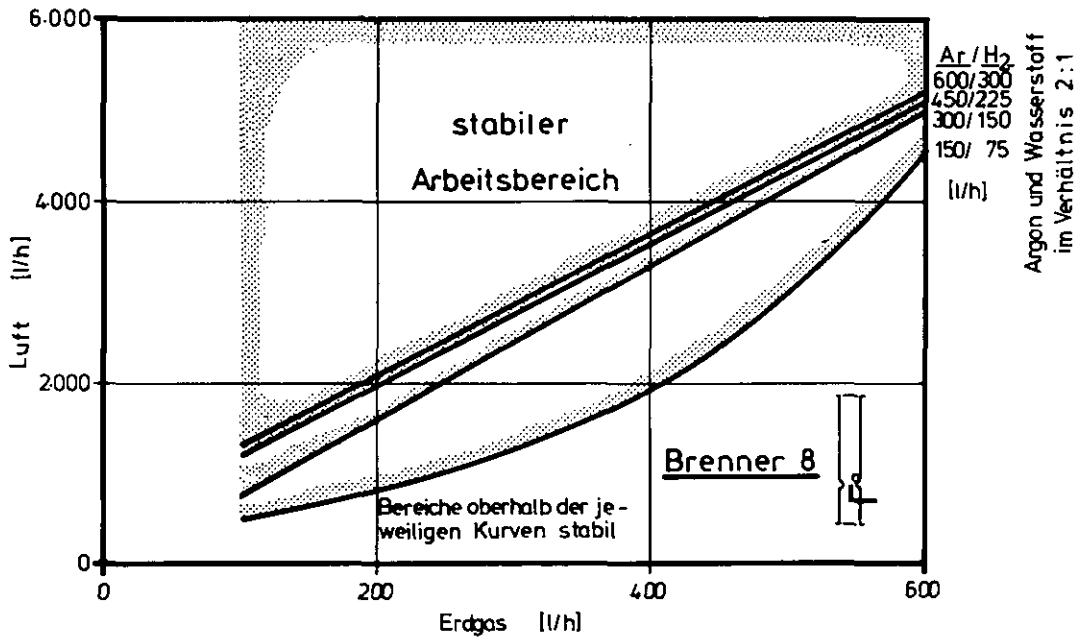


Abb. 11 : Stabilitätsbereiche des Drallbrenners

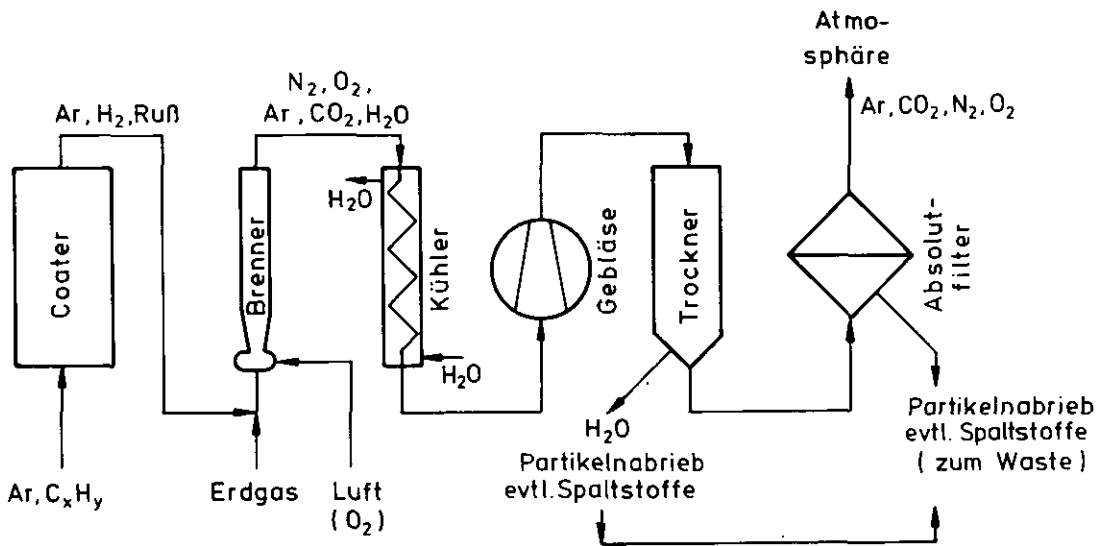


Abb. 12 : Fließbild einer Rußverbrennungsanlage

ABGASBEHANDLUNG BEI DER WIEDERAUFARBEITUNG VON KERNBRENNSTOFFEN

H. Barnert-Wiemer, B. Bendick, H. Hackfort,
M. Heidendael, J. Patay, H. Vygen

I. Anlagen zur Abgasbehandlung

Im Institut für Chemische Technologie sind drei Anlagen zur Abgasbehandlung in der Entwicklung :

- AKUT II für das Verbrennungsabgas
- KRYOSEP I für die Reinigung von luftverdünntem
Auflöserabgas
- KRYOSEP II für die Abtrennung der Spaltedelgase
aus einem Helium-Spülkreislauf

1.) Die AKUT II-Anlage

Die AKUT II-Anlage ist auf einen maximalen Durchsatz von $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ausgelegt. Sie soll nach eingehenden Versuchen mit simuliertem Abgas später an die JUPITER-Versuchsanlage angeschlossen werden.

Das Abgas besteht bei ungestörtem Ofenbetrieb aus :

CO_2	80 %
CO	20 %
H_2O	1000 ppm
Xe	4-40 ppm
Kr	0,5-5 ppm
J_2	< 1 ppm

Das Wasser enthält das als tritiiertes Wasser vorliegende Tritium.

Die Xenon- und Krypton-Werte von 4 bzw. 0,5 ppm gelten für eine 10 %ige Freisetzung der gasförmigen Spaltprodukte bei der Verbrennung [1]. Neuere Messungen lassen jedoch höhere Freisetzungsraten erwarten [2]. Bei 100 %iger Freisetzung würden 40 ppm Xe und 5 ppm Kr im Abgas vorhanden sein.

Jod-127 und 129 zusammen ergeben weniger als 1 ppm bei völliger Freisetzung.

Abb. 1 zeigt das Fließbild der AKUT II-Anlage [3].

Der erste Verfahrensschritt der AKUT II-Anlage besteht in der Filterung des Abgases mit Elektrofiltern (EF 1 und EF 2) und Absolutfiltern (FF 1 und FF 2). Über Laborversuche mit den Elektrofiltern wird im folgenden noch berichtet.

Das bei der Verbrennung anfallende CO würde die nachfolgende CO₂-Kr-Rektifikation stören und wird deshalb in der sog. Nachverbrennung an einem Palladium-Katalysator (CTK 1) mit Sauerstoff zu CO₂ oxidiert. Das Gas wird dazu in einen CO₂-Kreislauf eingespeist, der durch ein regelbares Gebläse (K 2) aufrecht erhalten wird.

Die Anlage ist so ausgelegt, daß auch ein Abgas, das aus 100 % CO besteht, verarbeitet werden kann. Die Nachverbrennung ist einzeln getestet worden, wobei bis zu 14 % CO in CO₂ eingespeist wurden. Die Anlage arbeitete zufriedenstellend, nur die Regelung der Sauerstoffzufuhr muß noch optimiert werden.

Die Lieferfirma (Kali Chemie Engelhard, Hannover) des Katalysators war der Ansicht, daß weniger als 1 ppm Jod im Gas nicht zu einer Vergiftung des Katalysators führen würde. In den USA durchgeführte Versuche mit einem Platinkatalysator ergaben jedoch bereits bei 0,1 ppm Jod eine 50 %ige Verschlechterung der Umsatzrate der CO-O₂-Reaktion [4]. Wir beabsichtigen deshalb eigene Versuche zur Katalysatorvergiftung durch Jod durchzuführen.

Das hinter der Nachverbrennung aus CO₂ mit zusammen weniger als 2500 ppm O₂, Kr, Xe und H₂O bestehende Abgas wird in Molekularsiebbetten getrocknet. Diese müssen noch ausgelegt werden und sind in dem Fließbild nicht enthalten.

Anschließend wird das Gas in einem dreistufigen Kolbenkompressor (K 4) auf maximal 100 bar verdichtet und durch anschließende Kühlung (TK 1) verflüssigt.

Das verflüssigte Gasgemisch fließt über einen Wärmetauscher (WT 4) zur Einstellung der Zulauftemperatur zwischen -25°C und +25°C in die Rektifikationskolonne. Die Kolonne hat einen Innendurchmesser von 40 mm und eine Gesamthöhe von 5,40 m, die durch bauliche Ge-

gegebenheiten begrenzt war. An fünf Flüssigkeitsverteilern zwischen den Füllkörperschichten können Proben gezogen werden.

Die Kolonne ist ausgelegt auf einen Dekontaminationsfaktor von 1000 und ein Kopfprodukt mit 0,1 % Kr.

Das Kr-freie Bodenprodukt wird entspannt und über den Kamin abgegeben.

Die Verrohrung der Anlage ist inzwischen abgeschlossen. Z.Zt. erfolgt der elektrische Anschluß der Anlage an den Schaltschrank.

2.) Die KRYOSEP I-Anlage

Bei der Auflösung der in der Nachverbrennung gewonnenen Schwermetallasche in THOREX-Reagenz gelangen die restlichen gasförmigen Spaltprodukte ins Abgas. Das Tritium bleibt jedoch weitestgehend in der flüssigen Phase.

Die KRYOSEP I-Anlage für die Behandlung von luftverdünntem Auflöserabgas ist für einen Durchsatz von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ausgelegt [3].

Das Abgas hat die folgende Zusammensetzung :

N_2	76,0 %
O_2	20,4 %
H_2O	1,2 %
NO_x	0,5 %
Ar	0,9 %
Xe	0,8 %
Kr	0,1 %
$\text{H}_2, \text{J}_2, \text{CO}_2, \text{C}_n\text{H}_m$	< 0,1%

Der Hauptbestandteil ist Luft mit einem Taupunkt von etwa 10°C . In dem Wasser ist auch das als HTO vorliegende Tritium enthalten.

Die Anlage besteht aus den drei Stufen

- Vorreinigung
- O_2/NO_x -Abtrennung
- Tieftemperaturrektifikation

Die Vorreinigungsstrecke enthält Demister aus Metallfasermatten zur Wasseraerosolabscheidung [5], mit silberimprägniertem Silicagel (AC 6120) gefüllte Jodfilter, sowie Absolutfilter.

Noch nicht konzipiert ist eine Anlage zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe. Die Arbeiten dazu sollen 1979 anlaufen.

Nach der Vorreinigung gelangt das Gas in die O_2/NO_x -Abtrennung [5] (Abb. 2).

Das Abgas wird in einen Stickstoff-Kreislauf eingespeist, wodurch der Sauerstoffgehalt auf unter 2 % verdünnt wird. Wasserstoff wird mit 0,1 % Überschuß zugegeben. An einem Palladium-Katalysator (KB) werden Sauerstoff und Stickoxide durch katalytische Kombination mit Wasserstoff zu Stickstoff, Wasser und Ammoniak umgesetzt. Das entstandene Wasser wird in dem Wärmetauscher WT 1 auskondensiert.

Es laufen z.Zt. Laborversuche, um den Palladium-Katalysator durch einen für die NO_x -Reduktion ohne Ammoniakbildung geeigneten zu ersetzen.

Die Entfernung des H_2 -Überschusses erfolgt anschließend durch chemische Reaktion mit CuO (CuO-B 1 und CuO-B 2) bei ca. $220^\circ C$. Der vom H_2 -Überschuß befreite feuchte Gasstrom wird an einem Molekularsiebbett (MS-B 1 und MS-B 2) auf einen Taupunkt von $-80^\circ C$ getrocknet, wobei gleichzeitig Verunreinigungen wie NO_x , NH_3 , CO_2 adsorbiert werden. Das derartig vorgereinigte Auflöserabgas kann hierauf in die Tieftemperaturrektifikationsanlage (Abb. 3) eingespeist werden.

Das Abgas wird auf $180^\circ K$ vorgekühlt und gelangt in den Xenon-Abscheider, der mit Flüssigstickstoff gekühlt wird. Xenon scheidet sich in fester Form ab. Der Dekontaminationsfaktor für Xenon beträgt 1100. Die Restkomponenten werden verflüssigt und fließen in einen Sammel-tank, von dem aus die kontinuierlich arbeitende Rektifikationskolonne I beschickt wird.

Am Kopf werden der gereinigte Stickstoff und Argon abgezogen. Im Sumpf der Kolonne fällt eine Krypton-reiche Fraktion mit max. 40 % Kr an. Bisher wurden Dekontaminationsfaktoren bis $8 \cdot 10^3$ für Kr erreicht.

Die im Xe-Abscheider anfallende Xe-Menge ist mit Kr verunreinigt und wird in einer anschließenden Feinstreinigung dekontaminiert.

Zu diesem Zweck wird das Gasgemisch diskontinuierlich in die Blase der 2. Destillationskolonne einkondensiert und unter Rückfluß bis zur endgültigen Dekontamination gekocht. Bisher wurden Dekontaminationsfaktoren bis 10^5 erreicht.

Die Kälteversorgung der beiden Kondensatoren erfolgt über eine PHILIPS-Kältemaschine PGH 105.

Wenn KRYOSEP I mit JUPITER-Abgas betrieben werden soll, muß zwischen der Vorreinigung und der O_2/NO_x -Abtrennung ein Kompressor eingefügt werden und das Abgas in Gasflaschen gesammelt werden, bis genügend Abgas zum Betrieb von KRYOSEP I zur Verfügung steht, denn der Auflöser produziert nur 20 Nm³/h Abgas.

3.) Die KRYOSEP II-Anlage

Eine weitere Anlage - KRYOSEP II - zur Abtrennung von Xe und Kr aus Auflöserabgas ist für einen fortgeschrittenen Auflösertyp gedacht, bei dem die Einführung eines geschlossenen Abgaskreislaufes mit Helium als Trägergas ohne die nachteilige Verdünnung mit Luft möglich ist [3].

Der Kreislauf ist für einen Maximaldurchsatz von 1 Nm³/h Helium ausgelegt. Die Anlage ist bisher mit einer Gasmischung aus 97,7 % He, 2 % Xe und 0,3 % Kr betrieben worden.

Abb. 4 zeigt das Fließbild der KRYOSEP II-Anlage.

Der Aufbau der Anlage ist ähnlich dem Tieftemperaturteil der KRYOSEP I-Anlage, da das Prinzip der Gefrierfallen sich bewährt hat.

Das Abgas wird vorgekühlt und gelangt in einen der beiden Flüssigstickstoff-gekühlten Xenonabscheider mit denen ein Dekontaminationsfaktor von 1100 für Xenon erreicht wird. Das Restgas wird komprimiert und in eine der beiden ebenfalls Flüssigstickstoff-gekühlten Kryptonfallen geleitet, wo etwa 80 % des Kryptons abgeschieden werden. Der Rest bleibt im Helium und wird mit umgewälzt. Haben sich zu viele Verunreinigungen im Spülgas angesammelt, können sie an einem Flüssigstickstoff-gekühlten Aktivkohlebett abgetrennt werden.

Das Xenon-Krypton-Gemisch aus den Xe-Fallen wird diskontinuierlich unter totalem Rückfluß rektifiziert, bis die gewünschte Reinheit

erreicht ist. Bisher wurde ein Dekontaminationsfaktor von 10^5 erreicht. Will man das Xenon kommerziell verwerten, muß der Kr-85-Gehalt kleiner als 1 ppb sein. Um das zu erreichen kann man dem dekontaminierten Xenon inaktives Krypton beimischen und die Rektifikation wird wiederholt.

II. Auflöserverversuche

Während heißer Auflöserverversuche wurden Daten zur Abgaszusammensetzung und zum Wirkungsgrad einiger Komponenten der Abgasbehandlung gewonnen.

Der Auflöser (Abb. 5) entsprach im wesentlichen dem für die JUPITER-Anlage vorgesehenen. Er ist für einen Durchsatz von 2 kg SM/Tag ausgelegt. Die Schwermetallasche wird über eine Schnecke (D 501) kontinuierlich in den Auflöser (D 301) dosiert. Das frische THOREX-Reagenz wird am Boden zugeführt, die Brennstofflösung fließt nahe dem oberen Rand über einen Überlauf in einen Zwischenbehälter (F 101). Die Füllstands- und Dichtemessung erfolgt nach der Einperlmethode. Das Helium aus diesen Messungen transportiert das Auflöserabgas nach Passieren eines Kondensators (D 201) zur Abgasreinigungsstrecke (Abb. 6).

Das Abgas wurde an vier Meßschleifen, die aus der Zellenbox über Stopfen in den Bedienungsraum gezogen wurden, mit Vielkanalanalysatoren vermessen, vor und hinter der Abgasanlage konnten Gasproben genommen werden und vor und hinter den Wäschern wurde NO_x gemessen.

Das Abgas durchströmt nacheinander einen Wäscher (WK 1) mit einer Lösung aus 0,5 M Salpetersäure und 0,1 %igem H_2O_2 , einen Demister (DM WT 1), einen Wäscher (WK 2) mit einer Lösung aus 5 M Natronlauge und 0,1 M Natriumthiosulfat, einen Demister (DM WT 2), beheizte Absolutfilter (AF 1 und 2), Membranpumpen (GP 1 und 2), Molekularsiebbetten für Wasser und NO_x -Entfernung (MSP 1 und 2), Cu-Katalysatoren zur O_2 -Entfernung (BTS 1 und 2), silberimprägniertes Silicagel (AC 6120) zur Jodadsorption (JOF 1 und 2) und Flüssigstickstoff-gekühlte Gefrierfallen (GF 1 und 2) zum Ausfrieren von Xe und Kr. Ein Flüssigstickstoff-gekühltes Aktivkohlebett (AKB) entfernte den Rest der Verunreinigungen bevor das Helium über einen Absolutfilter (AF 3) in die Zellenabluft gegeben wurde.

In drei Versuchsreihen wurden zusammen 2,9 kg Schwermetallasche im THOREX-Reagenz aufgelöst.

Das Th/U-Verhältnis der Mischoxidpartikel betrug 5:1, der Abbrand 10 % fima und die Kühlzeit 5 Jahre. Frischbestrahlte Partikel wurden der Asche zugeführt, um Daten über die Jodrückhaltung zu gewinnen.

Bei der Auflösung von HTR-Brennstoff ist mit wesentlich weniger NO_x im Abgas zu rechnen als bei der Auflösung von LWR-Brennstoff, da bei der Reaktion des ThO_2 mit Salpetersäure kein NO_x gebildet wird.

Frühere kalte Auflöserversuche hatten ergeben, daß pro kg aufgelöster Partikeln ungefähr 1 Liter NO_x freigesetzt wurde [6]. Dieser Wert wurde in den heißen Versuchen bestätigt.

Bei einem Durchfluß von 20 l He/h wurden bei Auflösertemperaturen zwischen 105 und 115°C NO_x -Konzentrationen zwischen 2400 und 4600 ppm gemessen (Abb. 7), wovon fast 90 % NO waren. Hinter den Wäschern waren immer noch zwischen 600 und 2200 ppm NO_x im Abgas, d.h. der Wirkungsgrad der Wäscher lag zwischen 75 % im unteren Konzentrationsbereich und 55 % im oberen Konzentrationsbereich und entspricht damit den Werten, die aus der Literatur bekannt sind [7].

Gut dagegen war der Wirkungsgrad der Wäscher für Jod. In beiden Wäschern zusammen wurden 99,7 % des Jods abgeschieden, davon 98,7 % im ersten und 1,3 % im zweiten Wäscher. Der verbliebene Rest war so gering, daß er vor den Jodfiltern meßtechnisch nicht mehr erfaßt wurde, so daß die Wirkung der mit AC 6120 gefüllten Jodfilter nicht überprüft werden konnte.

2 % des Tritiuminventars der Partikeln wurde im Abgas gefunden, wovon wiederum 98,5 % im Abgassystem zurückgehalten wurden und 1,5 % mit dem Helium das System verließen. Man kann also annehmen, daß die abgeschiedenen 98,5 % als tritiiertes Wasser vorgelegen haben und die übrigen 1,5 % als Wasserstoffgas. An welchen Stellen im Abgassystem das tritiierte Wasser abgeschieden wurde, konnte nicht festgestellt werden, da Tritium in den Gasmäusen gemessen wurde und diese nur vor und hinter der Anlage angeschlossen werden konnten. Ruthenium konnte trotz intensiver Suche nicht nachgewiesen werden. Noch nicht ausgewertet wurden bisher die Daten über Kr- und Xe-Abscheidung.

III. Versuche mit dem Elektrofilter der AKUT II-Anlage

Abb. 8 zeigt den demontierten Filter : in der Mitte befindet sich die dreiteilige Sprühkathode, an deren unterem Ende ein Sprühdraht und zwischen je zwei Teilen Sprühringe angebracht sind. Im Bild rechts ist der Elektrofilter ohne Isolierung und Mantel, und links der komplette Filter abgebildet. Das Gas durchströmt den Elektrofilter von unten nach oben. Zur Entfernung der abgeschiedenen Aerosole wird die Anode mit Wasser gespült. Anschließend wird der Filter mit reinem CO_2 getrocknet. Um den Trocknungsvorgang zu beschleunigen wird der Filter gleichzeitig beheizt.

In heißen Versuchen mit der kleineren AKUT I-Anlage war bereits ein E-Filter dieser Bauart mit sehr guten Ergebnissen für die Cs-Aerosolabscheidung getestet worden [8]. Der Dekontaminationsfaktor für Cs betrug damals 10^4 . Die spezifische Kr-Aktivität lag bei $0,5 \text{ Ci/m}^3$ im Abgas. Berechnungen ergaben jedoch, daß mit einer negativen Beeinflussung der Abscheidung zu rechnen ist, wenn ein starkes Strahlenfeld zu einer merklichen Ionisation im Elektrofilter, jedoch außerhalb der Korona, führt. Dann nämlich besteht die Möglichkeit, daß positive Ionen auf negativ geladene Aerosole treffen und diese vorzeitig entladen. Die Aerosole erreichen dann möglicherweise nicht die Wand, sondern werden mit dem Gasstrom ausgetragen.

Stellt man den Koronastrom der Ionenpaarbildung durch ionisierende Strahlung gegenüber, so ergibt sich, daß ab $5 \text{ Ci } ^{85}\text{Kr/m}^3$ Gas mit einer Abnahme des Wirkungsgrades des AKUT II-Elektrofilters zu rechnen ist.

Es wurden deshalb Laborversuche bis $40 \text{ Ci } ^{85}\text{Kr/m}^3$ durchgeführt; bei dieser Konzentration konnte erwartet werden, daß auf jeden Fall ein Effekt sichtbar würde. Zur Bestimmung des Wirkungsgrades wurden ^{137}Cs -Aerosole eingesetzt.

Als Trägergas diente CO_2 , so daß die Versuche mit den AKUT I-Heißversuchen vergleichbar waren.

Abb. 9 zeigt die Leerlaufkurven für N_2 , CO_2 , Luft und O_2 . Unter einer Leerlaufkurve versteht man die Strom-Spannungscharakteristik eines Elektrofilters, wenn sich keine Aerosole im Gasstrom befinden.

Der Strom liegt bei O_2 -Atmosphäre sehr niedrig, während bei Stickstoffatmosphäre bereits bei 11 kV Überschläge auftraten, bevor überhaupt eine Korona ausgebildet wurde. Sauerstoff hat eine starke Elektronenaffinität, so daß die Elektronen sich schnell an O_2 -Moleküle anlagern und dadurch keine weiteren Moleküle ionisieren können [9]. Man kann geradezu von einer Elektronenfälle sprechen. Anders bei Stickstoff : die Elektronen werden nicht angelagert, sondern ionisieren weitere Moleküle auf dem Weg zur Anode. Dadurch entsteht eine Elektronenlawine und folglich ein hoher Strom.

Bei CO_2 , ebenfalls ein Gas mit geringer Elektronenaffinität, vollzieht sich die Elektronenanlagerung stufenweise : zuerst erfolgt bei CO_2 eine Aufspaltung in Kohlenmonoxid und Sauerstoff und dann eine Anlagerung der Elektronen an den Sauerstoff.

Dieser Effekt der Aufspaltung und Anlagerung tritt auch auf, wenn zunehmende Mengen des β -Emitters ^{85}Kr in das System gegeben werden.

Abb. 10 ist der Strom über der spezifischen Kryptonaktivität bei konstanter Hochspannung von 20 kV und konstantem Druck aufgetragen. Von 20 Ci/m^3 auf 9 Ci/m^3 steigt der Strom kontinuierlich, weil bei weniger ^{85}Kr im Gas auch weniger Moleküle in CO und O_2 dissoziiert werden. Es ist anzunehmen, daß sich mit abnehmender ^{85}Kr -Konzentration die Kurve dem Wert für reines CO_2 , der etwa bei $800 \mu A$ liegt, nähert. Der Punkt mit $4,5 \text{ Ci/m}^3$ weicht stark vom Kurvenverlauf ab, weil der E-Filter über Nacht bei Unterdruck gestanden hatte und Luft, d.h. also auch Sauerstoff in die Anlage eindringen konnte. Geringe Mengen O_2 verursachen jedoch bereits ein starkes Absinken des Stroms.

Interessant ist das Wiederansteigen des Stromes bei erhöhter Aktivität. Es ist anzunehmen, daß bei zunehmender Dissoziation des Gases immer weniger Elektronen auf ein intaktes CO_2 -Molekül, das sie aufspalten könnten, stoßen und so für einen Anstieg des Stromes sorgen.

Trotz dieser Unterschiede im Filterstrom zwischen $800 \mu A$ bei 0 Ci/m^3 und $70 \mu A$ bei 20 Ci/m^3 blieb der Wirkungsgrad des Elektrofilters in dem überprüften Bereich zwischen 0 und 40 Ci/m^3 konstant.

Der Dekontaminationsfaktor für Cs lag in den einzelnen Messungen zwischen $5 \cdot 10^4$ und $3 \cdot 10^5$ ohne daß eine Tendenz festzustellen wäre. Der erwartete Abfall im Wirkungsgrad blieb aus.

Aus den Versuchen ergibt sich nun die Frage, welches Bild andere Gase bieten, die nicht so leicht wie CO_2 dissoziieren. Wir beabsichtigen daher, die Versuche mit Luft und Helium fortzusetzen.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Beaujean et al.
Reinigung der Verbrennungsabgase bei der Wiederaufarbeitung
von HTR-Brennelementen;
JÜL-925-CT (1973)

- [2] P. Schmidt, KFA-ICT
persönliche Mitteilung

- [3] H. Barnert-Wiemer, E. Merz
Abgasbehandlung bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brenn-
elementen;
Seminar über Radioaktive Ableitungen aus Wiederaufarbeitungs-
anlagen für bestrahlten Brennstoff, Karlsruhe, 22.-25.11.1977

- [4] J.J. Shefzic, General Atomic Co.
persönliche Mitteilung

- [5] J. Claes, R. de Bruyne
Demisting with metal fibre webs and felts Filtration Societies
Conferece on Dust Control and Air Cleaning,
Sept. 16-19, 1975, London

- [6] Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe;
Tätigkeitsbericht 1.7.71 - 30.6.72, Institut für Chemische
Technologie, KFA Jülich

- [7] ERDA-76-43, Vol. 2 (1976), S. 13.44

- [8] M. Laser et al.
AKUT - A Process for the Separation of Aerosols, Krypton
and Tritium from Burner Off-gas in HTR Fuel Reprocessing;
13 th AEC Air Cleaning Conference San Francisco/USA,
Aug. 12-15, 1974

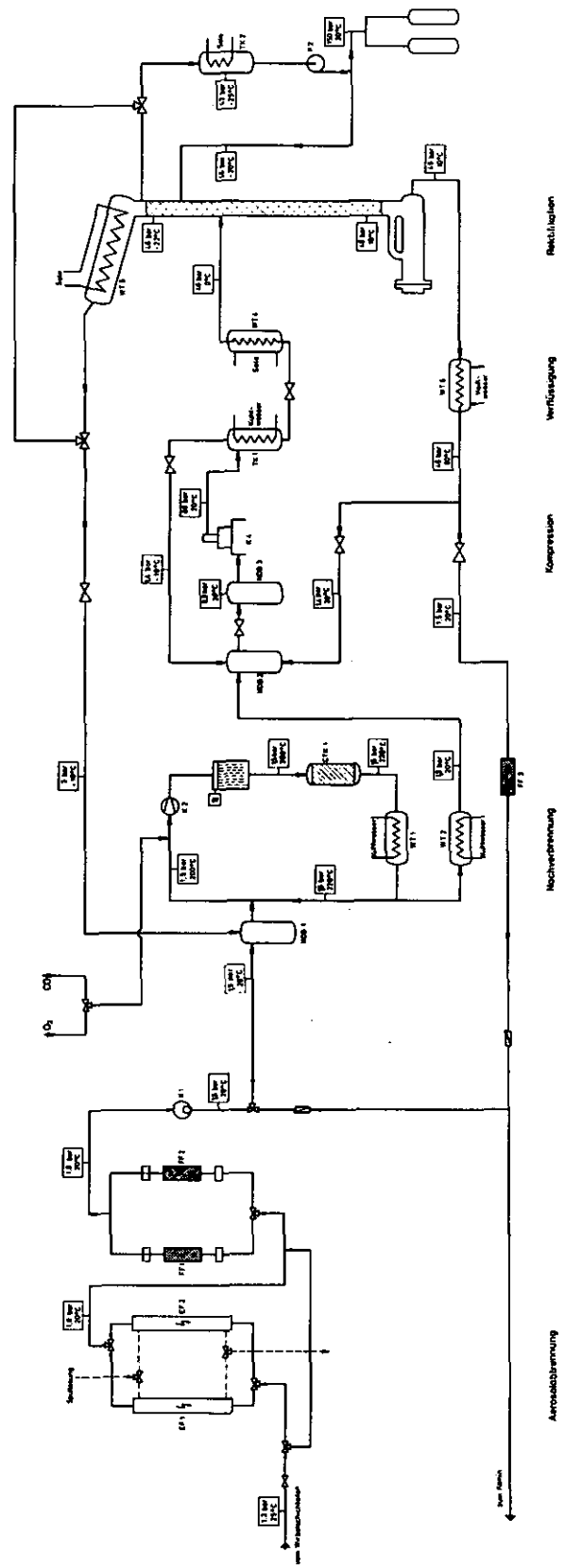


Abb. 1 : Fließbild der AKUT II-Anlage

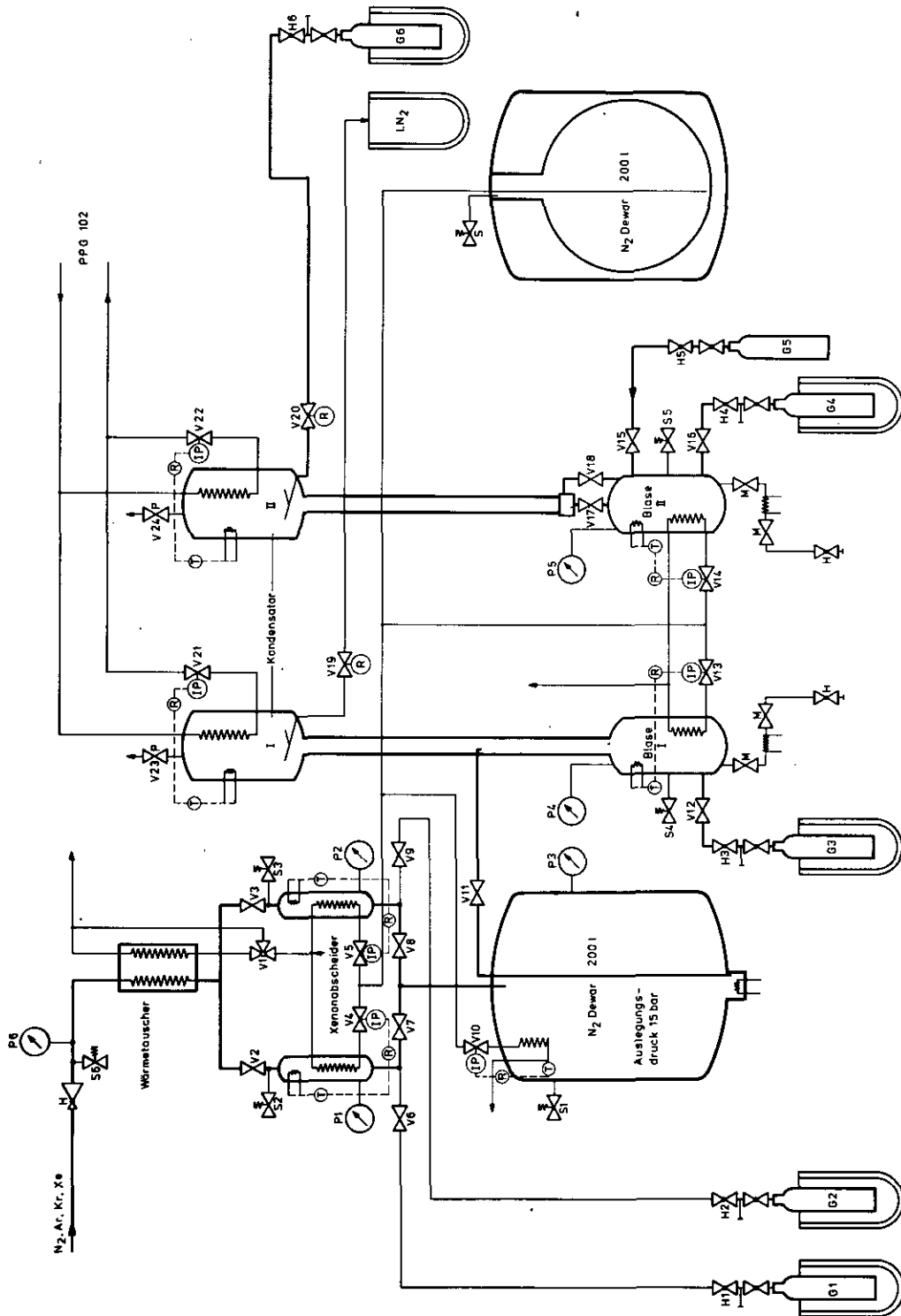


Abb. 3 : Fließbild des Tieftemperaturteils der KRYOSEP I-Anlage

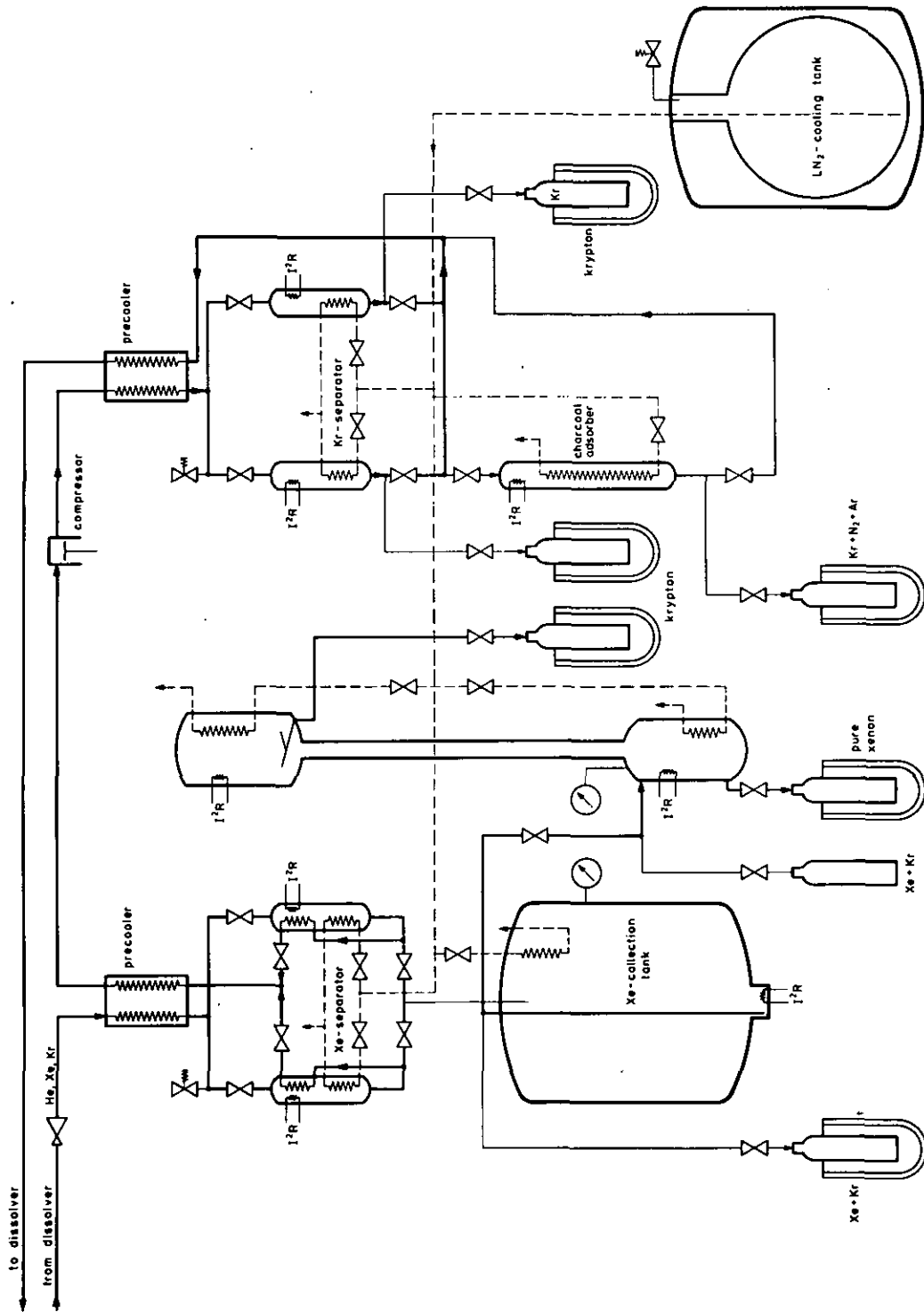


Abb. 4 : Fließbild der KRYOSEP II-Anlage

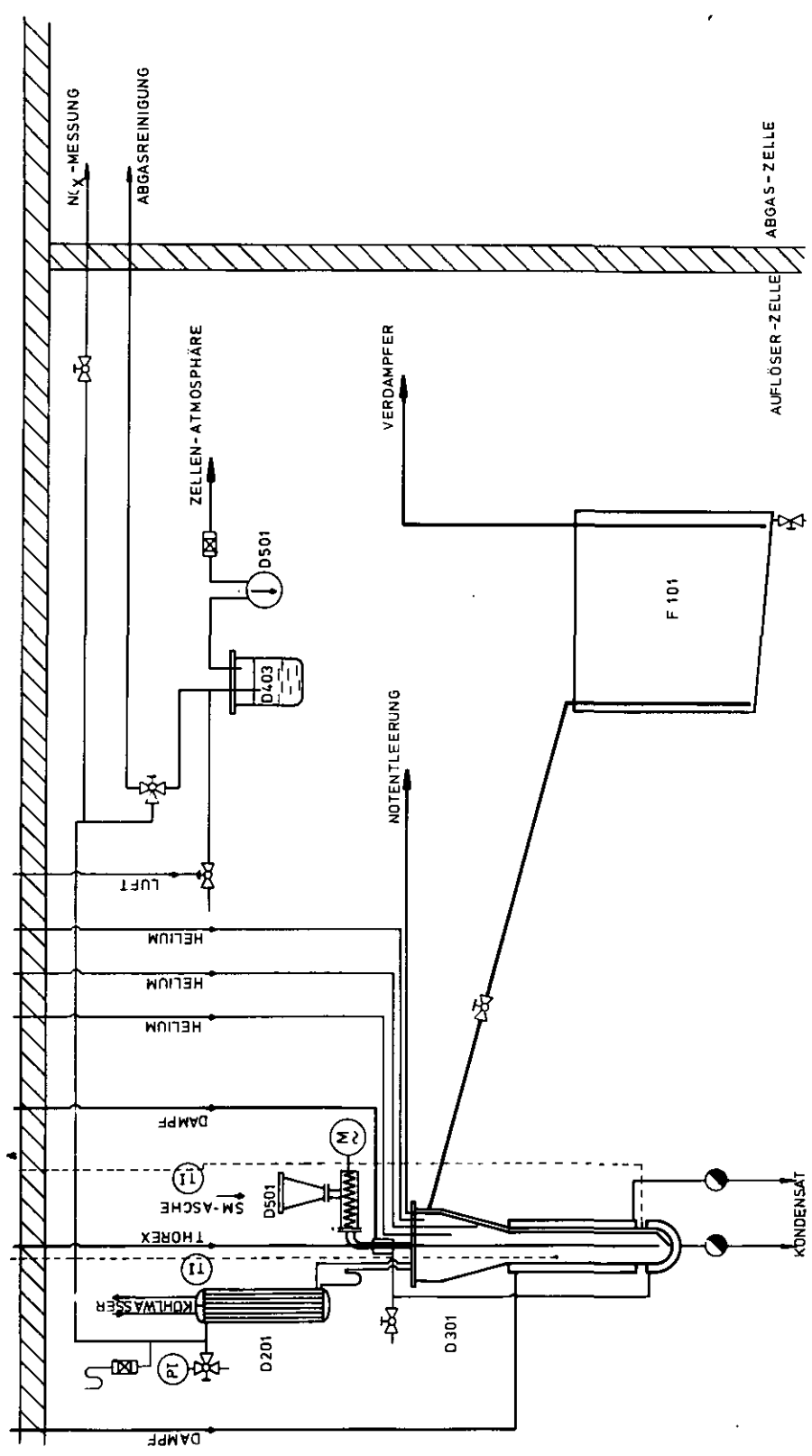


Abb. 5 : Fließbild einer Anlage zur kontinuierlichen Auflösung von HTR-Brennstoff

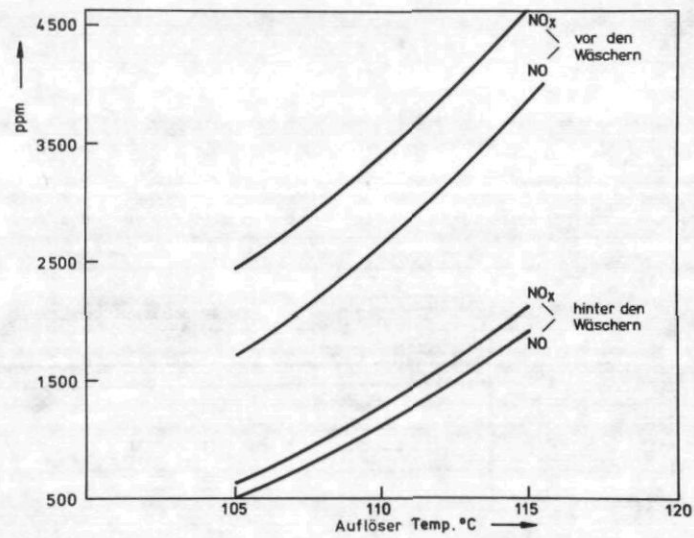


Abb. 7 : NO_x-Konzentration im Auflöserabgas

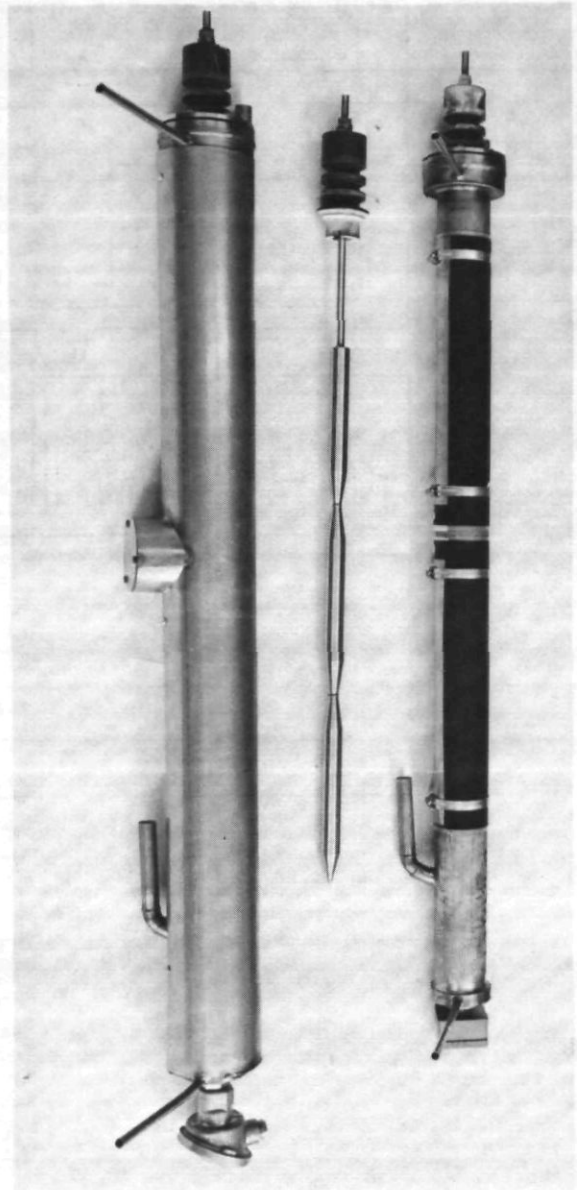


Abb. 8 : Elektrofilter der
AKUT II-Anlage

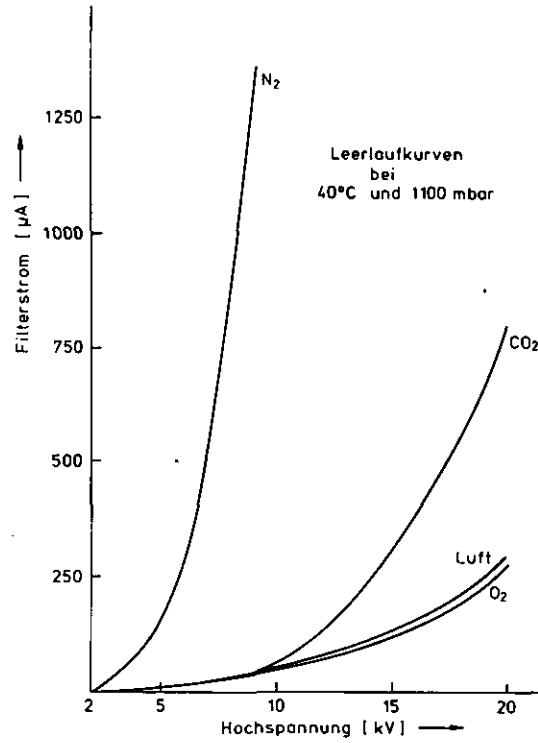


Abb. 9 : Leerlaufkurven des AKUT II-Elektrofilters

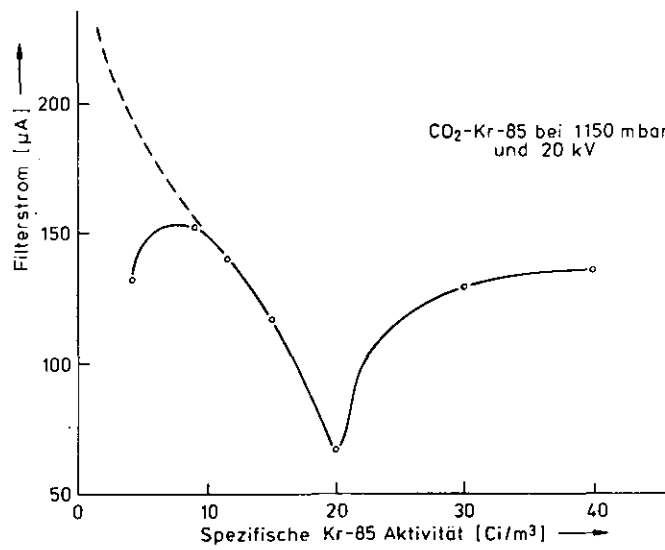


Abb. 10 : Elektrofilterstrom in Abhängigkeit von der spezifischen ^{85}Kr Aktivität im Gas

SPALTPRODUKTVERGLASUNG NACH DEM FIPS-VERFAHREN

St. Halaszovich, S. Dix, R. Odoj

Vorstellung des Verfahrens

Das Verfahren FIPS (Fission Product Solidification) ist eines der drei in der Bundesrepublik entwickelten Verfahren zur Verfestigung von Spaltproduktlösungen. Es besteht aus den Schritten :

- Vorkonzentrierung der Spaltproduktlösung zur Einstellung des Salpetersäuregehaltes auf ca. 5 mol/dm^3 .
- Denitrierung und gleichzeitige Weiterkonzentrierung der Lösung.
- Zugabe der Glasbildner und Homogenisierung der Suspension.
- Trocknen.
- Einschmelzen des Glases.

Wie die Abb. 1 zeigt, werden diese Schritte in separaten, voneinander weitgehend entkoppelten Einheiten durchgeführt.

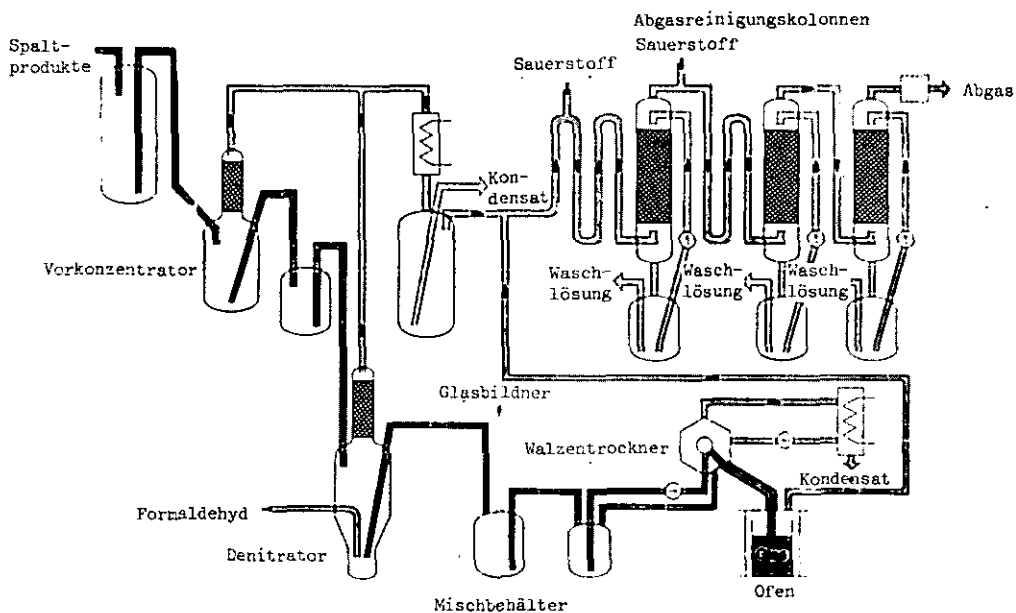


Abb. 1 : Fließbild des Verfahrens FIPS

- Der Vorkonzentrator und der Denitrator sind Topf- oder Umlaufverdampfer

- Die Glasbildner werden in einem einfachen Mischbehälter in die Lösung eingerührt.
- Aus diesem wird jeweils eine Charge in den Vorlagebehälter des Trockners gefördert.
- Die Trocknung erfolgt auf einem Walzentrockner.
- Das getrocknete Produkt wird unmittelbar in einem Einwegtiegel zu Glas geschmolzen.

Aus der langen Reihe der Vor- und Nachteile des Verfahrens, die in den vergangenen Jahren bei Verfahrensvergleichen diskutiert worden sind, seien hier einige Punkte, die für die Konzipierung des Verfahrens entscheidend waren, herausgegriffen.

Mit der weitgehenden Entkopplung der einzelnen Verfahrensschritte und dem daraus resultierenden höheren apparativen Aufwand, steht das FIPS-Verfahren an einem Ende der Skala international entwickelter Verfahren; das andere bilden die apparativ einfachsten Pot-Verfahren.

Dieser Weg wurde gewählt, weil es einfacher zu sein scheint; einen Prozeß zu kontrollieren und zu beherrschen, in dem nacheinander Vorgänge ablaufen, die jeweils über wenige Parameter zu steuern sind, als einen, in dem alle Schritte komplex in einer Apparatur zusammengefaßt sind. Dort müssen alle Prozeßparameter in einem Gleichgewicht zusammenwirken. Die Entkopplung verhindert das Fortpflanzen einer Störung über die ganze Anlage. Es bietet sich die Möglichkeit, das Produkt an mehreren Stellen zu kontrollieren und falls erforderlich, an mehreren Stellen korrigierend in den Prozeß einzugreifen. Die Qualität der Endprodukte läßt sich damit relativ einfach durch die Prozeßkontrolle sicherstellen.

Die wichtige Frage nach der Qualität des Endlagerproduktes ist jedoch nicht die allein entscheidende bei der Auswahl des Prozesses. Nach dem Stand der Technik sind die wesentlichen Verfestigungsverfahren in der Lage, ausreichend stabile Produkte herzustellen. Eine weitere Forderung, etwas trivial formuliert, lautet : Nach Möglichkeit sollten alle Spaltprodukte, die sich anfangs in der Lösung befinden, am Ende im Glas verfestigt sein, d.h., die Verflüchtigung während des Prozesses muß so gering wie möglich gehalten werden. Damit wird ein wesentlicher Gesichtspunkt des Verfahrensentwurfes, nämlich die Entkoppelung einer Niedrigtemperatur-Trocknungsstufe

von der Schmelzstufe angesprochen. Im Gegensatz zu mehreren anderen Verfahren, die den direkten flüssigen Eintrag in den Schmelzer bevorzugen, wird hier ein trockenes Pulver in den Schmelztiegel eingespeist. Dies hat einen wesentlichen Einfluß auf die Verflüchtigung einzelner Komponenten aus der Schmelze.

Die Schmelztemperaturen der bis heute verwendeten Glaszusammensetzungen liegen im Bereich von $1100-1200^{\circ}\text{C}$, bei Glaskeramiken teilweise sogar bis 1400°C .

Die hohen Temperaturen haben schon einen beträchtlichen Dampfdruck der Schmelzkomponenten zur Folge. Welchen Einfluß die Ofenatmosphäre, speziell das Wasser, auf die Verdampfung hat, soll am Beispiel eines Borosilikat-Grundglases der Zusammensetzung 70 % SiO_2 , 15 % B_2O_3 , 15 % Na_2O gezeigt werden.

Die Abb. 2 zeigt Verdampfungsverluste dieses Glases bei 1100°C unter verschiedenen Ofenatmosphären.

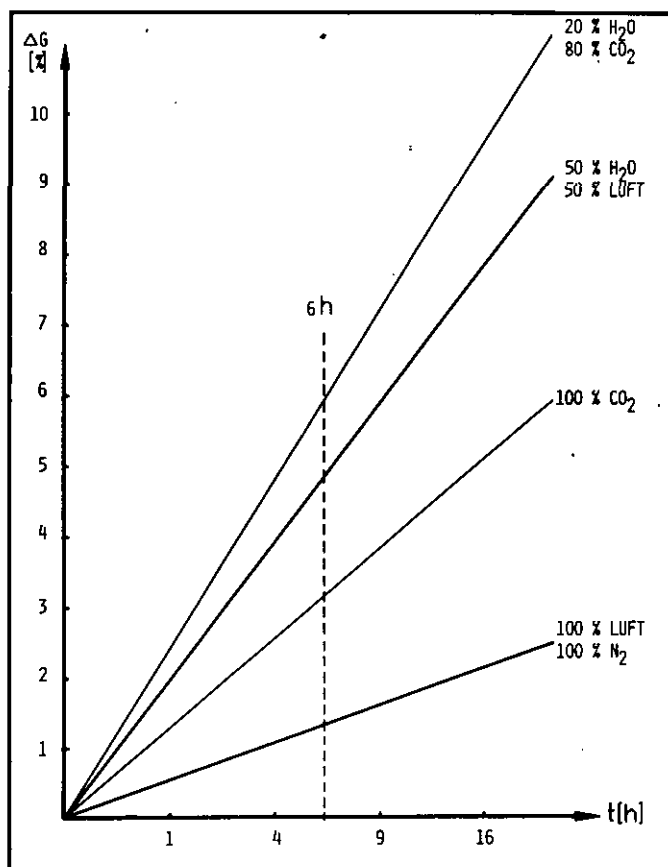


Abb. 2 : Verdampfungsverluste eines Borosilikatglases bei 1100°C

Beim Auftragen der Gewichtsverluste über die Zeit zeigt sich deutlich der Einfluß des Wasserdampfes auf die Erhöhung der Verdampfungs-

rate. Die Einteilung der Achsen ist so vorgenommen worden, daß sich Geraden ergeben, die durch den Nullpunkt gehen. Es zeigt sich, daß nach 6 Stunden bei etwa 50 % Wasserdampf in der Atmosphäre eine Erhöhung des Gewichtsverlustes um 400 % eintritt. Es wird ebenfalls der unterschiedliche Einfluß einer trockenen Inertgasatmosphäre am Beispiel von N_2 und CO_2 gezeigt. Während Stickstoffatmosphäre die Gewichtsverluste gegenüber Luft nicht beeinflusst, erhöht eine CO_2 -Atmosphäre den Gewichtsverlust um 250 %.

Außerdem wird deutlich, daß bei dem hier untersuchten Glas, die Verdampfung durch Diffusion bestimmt wird, da eine \sqrt{t} -Abhängigkeit der verdampfenden Komponenten vorliegt. Die Folge davon kann die Verarmung der Schmelzoberfläche an der verdampfenden Substanz sein.

Weitere Untersuchungen zeigen, daß bei Alkalisilikatgläsern ein linearer Zusammenhang zwischen der Wurzel des H_2O -Partialdruckes und der Verdampfung gegeben ist.

Bei reinen Na_2O -, SiO_2 -Schmelzen stellt HOLA eine direkte Abhängigkeit der Verdampfung vom Wasserdampfdruck fest. Kontrollmessungen zeigten, daß die Verluste um so höher lagen, je geringer die Korngröße des eingewogenen Glases war, d.h. sie auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen waren.

Es ist zu erwarten, daß die Ofenatmosphäre einen großen Einfluß auf das Verhalten der Spaltprodukte beim Verglasen hat, wenn schon beim Grundglas so starke Effekte festzustellen sind. Die trockene Einspeisung der Verglasungskomponenten in den Schmelzer ist ein wesentlicher Vorteil des FIPS-Verfahrens. Es bietet sich die Möglichkeit, durch thermodynamische Untersuchungen unterstützt, Minimalwerte für die Verdampfung der Spaltprodukte zu erreichen.

Nach dieser kurzen Betrachtung der zwei Hauptmerkmale des Verfahrens, nämlich Entkopplung der Verfahrensschritte und Trockeneintragung in den Schmelzer, werden im Folgenden einige wesentliche Merkmale der anfangs aufgezählten Verfahrensstufen herausgestellt.

An die internationale Erfahrung anknüpfend wurde für die Denitrierung Formaldehyd als Reduktionsmittel gewählt. Bei Salpetersäurekonzentrationen um $4-5 \text{ mol/dm}^3$ und bei Temperaturen über $60-70^\circ\text{C}$ springt die Reaktion mit der Zudosierung des Formaldehyd

unmittelbar an. Eine störende Induktionszeit, die bei niedrigen Säurekonzentrationen und bei Raumtemperatur beobachtet wird, wird durch Vorkonzentrierung und Vorwärmung ausgeschaltet. Die salpetersaure Spaltproduktlösung und Formaldehyd werden gleichzeitig, aber getrennt, in den Denitrator eingespeist. Dabei entspricht die Reaktionsrate des Formaldehyds in weiten Grenzen dessen Dosierrate. Der Umsatz läßt sich durch die Dosierung dieses Reaktionspartners kontrollieren u.zw. sicher, weil die Dosierung aus dem inaktiven Anlagenteil erfolgt. Durch die freiwerdende Reaktionswärme kann die Lösung maximal um ca. den Faktor 1,5 weiter eingeengt werden. Unter Berücksichtigung der Wärmeverluste, und weil die Lösung für eine optimale Weiterverarbeitung über diesen Faktor hinaus eingeengt werden soll, ist für den auslegungsmäßigen Betrieb eine ständige Zusatzbeheizung erforderlich. Dies ist ein wichtiger sicherheitstechnischer Gesichtspunkt, denn die Reaktion kann nicht durchgehen, es sei denn, in dem unwahrscheinlichen Fall, daß beide Ströme, Spaltproduktlösung und Formaldehyd, gleichzeitig überdosiert werden.

Das Kernstück der Anlage ist der Walzentrockner, auf dem bei 130°C die Suspension aus denitrierter, konzentrierter Spaltproduktlösung und Glasbildner getrocknet wird. Bei dieser niedrigen Temperatur findet keine Kalzination und chemische Umwandlung statt. Es werden keine Bestandteile verflüchtigt. Wichtig im Hinblick auf die Qualität des Endproduktes Glas ist, daß von der Walze ein bereits gut homogenisiertes Produkt in den Schmelztiegel eingespeist wird, wodurch eine wesentliche Voraussetzung für die Erschmelzung eines homogenen Glases geschaffen wird. Der Walzentrockner ist auch die Anlagenkomponente, gegen die sich die stärkste Kritik richtet, nämlich, daß es sich um einen mechanisch bewegten und deshalb störanfälligen Apparat handelt. Dem ist entgegenzuhalten, daß dieses Gerät in seiner Mechanik sehr einfach und robust ist. In der konventionellen Verfahrenstechnik liegt eine reiche Erfahrung mit ihm vor. Die erforderlichen Dimensionen, wie weiter unten noch gezeigt wird, sind klein, das Gewicht von nicht ganz 1,5 Tonnen ist mit relativ kleinen Hebezeugen handhabbar. Die einfache Gestalt ermöglicht eine leichte Dekontaminierbarkeit.

Der entscheidende Vorteil der mechanisch bewegten Trockner im Hinblick auf die Verarbeitung radioaktiver Substanzen liegt in der Tatsache, daß diese Trockner im Gegensatz zu den statischen, kein

Hilfsmedium wie z.B. Luft oder überhitzten Dampf zur Förderung oder zum Zerstäuben benötigen. Dadurch bleibt die Abgasmenge gering, die Abgasstrecke wird entlastet. Ein weiterer Vorteil, in der Arbeitsweise des Einwalzentrockners begründet, ist, daß für den Produktauftrag auf die Walze keine Dosierung erforderlich ist. Wer mit dem Problem der Dosierung stark radioaktiver, zur Sedimentation neigender Suspensionen befaßt ist, wird dies als erhebliche Erleichterung erkennen. Die Suspension wird im Kreis gefördert, die Walze entnimmt aus dem Kreislauf, durch Eintauchen automatisch, eine gewisse Menge, die auf ihr haften bleibt.

Als letzter Anlageteil sei der Schmelzer in einigen Punkten vorgestellt. Es handelt sich um einen Induktionsofen, in dem Einwegtiegel erhitzt werden. Einwegtiegel bedeutet, daß die am stärksten beanspruchte Komponente ständig erneuert wird. Dadurch entfallen Standzeitprobleme. Da der Schmelzer nicht kontinuierlich arbeitet, kann man auf eine direkte Füllstandskontrolle verzichten. Die Gefahr der Überfüllung besteht nicht, weil jeweils kontrollierte Chargen vorgelegt werden. Durch Inertgasspülung wird der Zutritt von Sauerstoff verhindert und somit der Oxidation des Rutheniums zum flüchtigen Rutheniumtetroxid vorgebeugt.

Rückblick

Das herausragende Ereignis der vergangenen Jahre war die Durchführung des heißen Verglasungsexperimentes mit der FIPS I-Anlage. Sie war, durch räumliche Verhältnisse bedingt, eine relativ kleine Apparatur, ausgelegt für eine Kapazität von 1 kg Glas/h.

Ziel des Experimentes war es, bereits in einem frühen Entwicklungsstand die prinzipielle Eignung unter möglichst echten Bedingungen zu testen. Verfahrenstechnische Feinheiten und detaillierte chemische Untersuchungen hatten zu dem Zeitpunkt keinen Vorrang.

Nach ca. 5 Jahren seit Beginn der Arbeiten auf dem Gebiet der Spaltproduktverfestigung wurden die heißen Versuche Ende 1974 aufgenommen und 1976 abgeschlossen. In dieser Zeit wurde in vier Versuchen Spaltproduktlösung aus der LWR-Wiederaufarbeitung in der EUROCHEMIC-Anlage in Mol verfestigt.

Die Abb. 3 zeigt den Verglasungsteil der Anlage mit dem Walzen-trockner, dem Induktionsofen und den dazugehörigen peripheren Ein-richtungen wie Umluftkreislauf, Behälter usw.

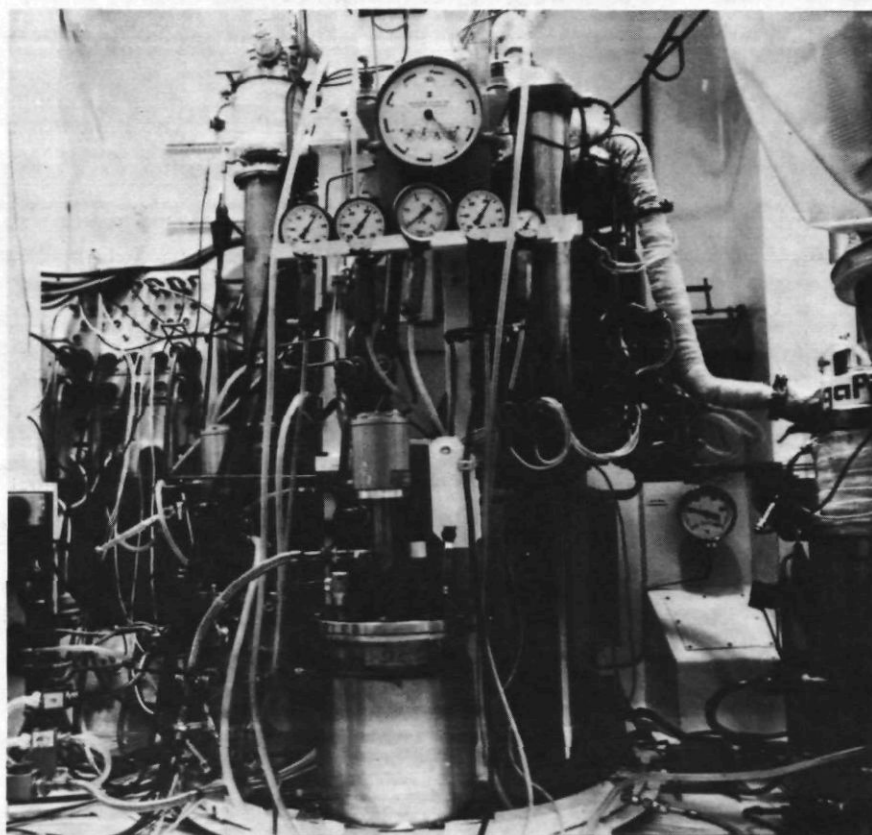


Abb. 3 : Blick auf die Verglasungsstufe FIPS I

Die folgende Tabelle zeigt einige Daten dieser Lösung, wie sie von der EUROCHEMIC mitgeteilt wurden.

MITTL. ALTER:	CA. 5 A (SEIT REAKTORENTLADUNG Z. Z. DER VERFESTIGUNG)
MITTL. ABBRAND:	16 000 MWD/T
(β,γ)-AKTIVITÄT:	CA. 470 CI/L
WARMELEISTUNG:	CA. 1,5 W/L
SPALTPRODUKTOXID-GEHALT:	30 G/L
WASTE OXID-GEHALT:	40 G/L

Tab. 1 : Daten der Spaltproduktlösung

Angaben über die verarbeiteten Mengen und Aktivitäten enthält die Tabelle 2.

VERARBEITETE LÖSUNG (EINSCHL. SPÜLWASSER):	130 L
VERARBEITETE CHARGEN:	22 L; 37,5 L; 27,5 L; 43 L; (CHRONOLOGISCH)
VERARBEITETE ECHTE SPALT- PRODUKTLÖSUNG:	74,5 L
VERFESTIGTE GESAMTAKTIVITÄT:	CA. 35 000 CI
ANTEIL DER ECHTEN LÖSUNG IN DEN EINZELNEN CHARGEN:	17 %; 63 %; 33 %; 100 %; (CHRONOLOGISCH)
GLASMENGE PRO CHARGE:	CA. 2,5 KG
AKTIVITÄT DER GLÄSER:	1 CI/G; 4 CI/G; 2 CI/G; 6,5 CI/G; (CHRONOLOGISCH)

Tab. 2 : In den Heißversuchen verarbeitete Mengen und Aktivitäten

Es wurden zunächst mit inaktivem Material verschnittene Lösungen verarbeitet, um ein möglichst geringes Risiko mit dem unbekannten Material einzugehen.

Die Abb. 4 zeigt den Blick auf einen mit Glas gefüllten Schmelztiegel.

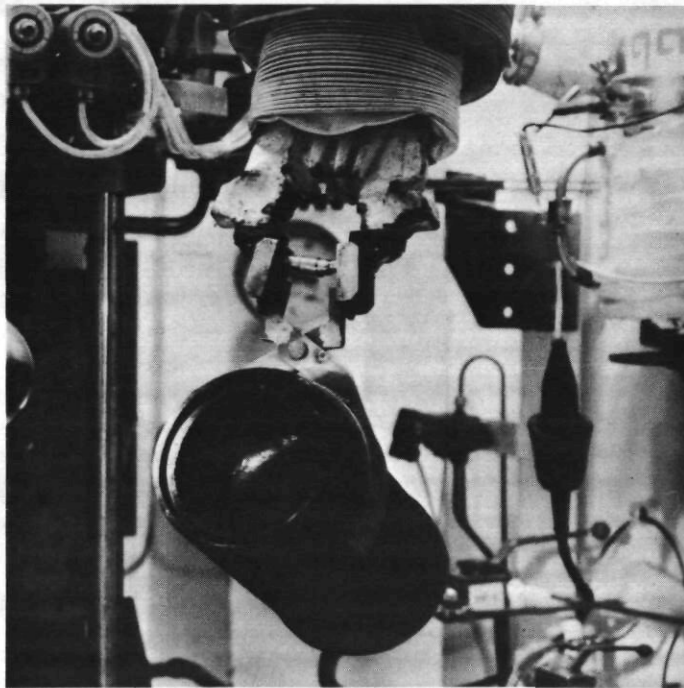


Abb. 4 : In der FIPS I-Anlage hergestellter spaltprodukt-
haltiger Glasblock

Die Glasblöcke wurden zertrümmert, um kleine Proben für spätere Untersuchungen zu entnehmen. Die Bruchstücke wurden in der Abteilung Dekontaminationsbetriebe der KFA eingelagert. In Ermangelung geeigneter Untersuchungsmöglichkeiten für heiße Proben, wurden die Oberflächen und Bruchflächen auf ausgeschiedene Phasen hin in Augenschein genommen. So wie es auf dem Bild zu sehen ist, waren die Oberflächen glasig glänzend, bis auf einen Fall. Auch sonst waren keine makroskopische Phasentrennungen erkennbar.

Wie schon gesagt, gehörte eine detaillierte Produktuntersuchung nicht zum Arbeitsprogramm. Sie hätte allerdings auch kaum aussagekräftige Ergebnisse geliefert, da die Abfalllösung aus der EUROCHEMIC-Anlage in ihrer Zusammensetzung für eine zukünftige Wiederaufarbeitungsanlage nicht repräsentativ ist.

Die kurze Betriebsdauer erlaubt keine gesicherten Aussagen über die Dauerbelastbarkeit und Standzeit der einzelnen Komponenten. Als einziger routinemäßig auszuwechselnder Teil, das Schabemesser, zeigte bei der Demontage der Anlage nur geringen Angriff. Es wurde ein Widia-Messer benutzt; seine Standzeit kann auf mehrere hundert Stunden geschätzt werden.

Worauf es bei diesen Versuchen ankam : Das Verfahren zeigte sich flexibel. Die Viskosität der Suspension erwies sich als eine entscheidende Größe. Sie kann allerdings in weiten Grenzen schwanken, ohne die Funktionstüchtigkeit der Apparatur zu beeinträchtigen. Mit abnehmendem Feststoffgehalt in der Suspension geht der Durchsatz an Trockenprodukt zurück, mit zunehmendem Feststoffgehalt wird eine obere Grenze erreicht, bei der das Produkt auf der Walze nicht mehr gleichmäßig trocknet. Sinnvoll verarbeitbar sind etwa $450-750 \text{ g/dm}^3$ Feststoff.

Bei den Versuchen wurden Schmelztiegel aus Graphit benutzt, die innen mit Aluminiumoxid ausgekleidet waren, um sie vor Korrosion durch die Schmelze zu schützen. Im ersten Versuch war nur die untere Tiegelhälfte ausgekleidet. Das Glas war mit einer Schlackeschicht bedeckt.

Dies war die eben erwähnte Ausnahme, bei der die Glasoberfläche nicht frei von Ablagerungen war.

Während der Versuche traten einige Störungen auf. Zwei wesentliche sollen hier beschrieben werden.

In einem Fall, als zum ersten Mal eine größere Menge von echter Lösung zugesetzt wurde, stellte sich heraus, daß die Pumpe die Suspension nicht mehr zur Walze förderte. Es zeigte sich, daß die Suspension wesentlich zäher und feststoffreicher war als erwartet. Es ist wahrscheinlich, daß diesmal aus dem Lagertank in Mol, aufgrund von ungenügender Durchmischung, eine Charge mit höherem Feststoffgehalt entnommen wurde. Möglicherweise wurde mit der Charge eine größere Menge an Zersetzungsprodukten organischer Lösungs- und Waschmittel abgezogen, die nach der Aufkonzentrierung die starke Viskositätserhöhung der Lösung bewirkten. Dies wurde zu spät entdeckt, weil eine Untersuchung der Lösung nach dem Denitrieren unterblieb. Die Störung wurde behoben, indem die Pumpe ausgebaut und gereinigt, die Suspension mit Wasser verdünnt wurde.

Eine andere Störung trat auf, als auf der Walze eine stark verdünnte Suspension, es handelte sich um Spülwasser, eingetrocknet werden sollte. Das dabei gewonnene Trockenprodukt war sehr fein, staubförmig und schlecht rieselfähig. Es verstopfte das Füllrohr zwischen Walze und Ofen. An diesem Rohr war keine Rüttelvorrichtung vorhanden. Die Störung wurde durch abnorme Druckverteilung angezeigt. Bei unveränderter Leistung der Abgaspumpe fiel der Druck hinter dem Schacht, während er davor im Trocknergehäuse leicht anstieg. Das Rohr wurde durch den Ofenschacht gereinigt und dadurch konnte diese Störung behoben werden.

So unangenehm diese Störungen auch waren, zeigte sich doch, daß sie nicht unüberwindlich sind. Ihre Eintrittswahrscheinlichkeit kann durch eine dichter gestaffelte Produktkontrolle und durch konstruktive Maßnahmen wesentlich verringert werden.

Gegenwärtig durchgeführte und geplante Arbeiten

Die auf dem Gebiet der Spaltproduktverfestigung durchgeführten Arbeiten haben drei Schwerpunkte :

- Die Errichtung einer zweiten Heißversuchsanlage FIPS II
- Die Errichtung einer großen Walzentrockneranlage
- Prozeßchemie

FIPS II ist die weiterentwickelte Version der FIPS I-Anlage. Sie wird wie diese, im wesentlichen auf zwei abgeschirmte Boxen auf-

geteilt und im Gebäude Chemiezellen betrieben. Der Auftrag für den Bau der Denitrierungsstufe wurde an die Fa. KRAFTANLAGEN AG, Heidelberg, vergeben. Die Endmontage wird im Frühjahr 1979 abgeschlossen. Die Stufe mit dem Walzentrockner und dem Schmelzofen wird parallel, mit leichter Zeitverschiebung, vom Institutspersonal in Zusammenarbeit mit der Hauptwerkstatt der KFA erstellt. Die kalte Inbetriebnahme der Gesamtanlage ist für den Herbst 1979 vorgesehen. In der darauf folgenden kalten Betriebsphase sieht das Arbeitsprogramm Störfalllimitationen und die Untersuchung der Störfallabläufe mit dem Ziel, die verfahrensspezifische Störfähigkeit besser kennenzulernen, vor. Anschließende Heißversuche sollen Aufschluß über die Dauerbelastbarkeit unter echten Bedingungen geben. Trotz des kleinen Maßstabs werden verwertbare Aussagen für eine Maßstabsvergrößerung, u.a. im Hinblick auf Korrosion, Prozeßüberwachung, d.h. Instrumentierung, Probenahmemöglichkeiten und Produktkontrolle, erwartet. Allgemein gesprochen: Es ist wichtig für die Weiterentwicklung des Verfahrens, Erfahrungen mit echten Spaltproduktlösungen zu sammeln, da diese doch nicht mit letzter Sicherheit simuliert werden können. Es ist vorgesehen, Abfalllösungen aus der JUPITER-Anlage während der Dauerversuche zu verarbeiten. Es wird allerdings auch daran gedacht, etwa ab Ende 1980 Abfalllösungen aus der WAK zu beziehen, falls dies aus Gründen der Verfügbarkeit des Versuchsmaterials erforderlich sein sollte.

Der zweite Schwerpunkt ist die Errichtung einer großen Walzentrockneranlage. Der Walzentrockner ist die charakteristische, zentrale Einheit des Verfahrens. Die bisher betriebenen kleinen Trockner, mit einer nutzbaren Mantellänge von 14 cm und einem Durchmesser von rund 30 cm, weisen zwei Details auf, die bei einer Maßstabsvergrößerung nicht in einfacher Weise vergrößert werden können. Diese sind: die Auftragsvorrichtung und die Messerhalterung. Beide erfordern, trotz Beibehaltung des Prinzips, veränderte konstruktive Lösungen für den technischen Maßstab. Mit diesen Komponenten beginnend, soll das handelsübliche Gerät bis zur vollständigen Fernbedienbarkeit weiterentwickelt werden. Die Anschlußarbeiten an den von der Fa. ESCHER-WYSS gelieferten Trockner sind nahezu abgeschlossen. Die Inbetriebnahme ist für Anfang November d.Js. vorgesehen.

Die Walze hat eine nutzbare Mantellänge von 1 m und einen Durchmesser von 80 cm. Mit einem Durchsatz von 25 kg Trockenprodukt pro Stunde erreicht sie nahezu 50 % der für das Entsorgungszentrum erforderlichen Kapazität von ca. 60 kg/h. Wenn man sich die Trocknungsstufe aus zwei parallelen Einheiten bestehend vorstellt, was gewisse Vorteile hinsichtlich Apparateabmessungen und Gewichte hätte, so hat die hier installierte Anlage nahezu 1:1 Maßstab. Ein Vergleich der Bahnlängen 14 cm zu 1 m zeigt sofort, daß die im kleinen Maßstab praktizierte Auftragsvariante eines in etwa flachgedrückten Trichters mit innen angebrachten Leitblechen, für eine gleichmäßige Verteilung im großen Maßstab nicht brauchbar ist. Die folgende Abb. 5 zeigt verschiedene Auftragsvarianten.

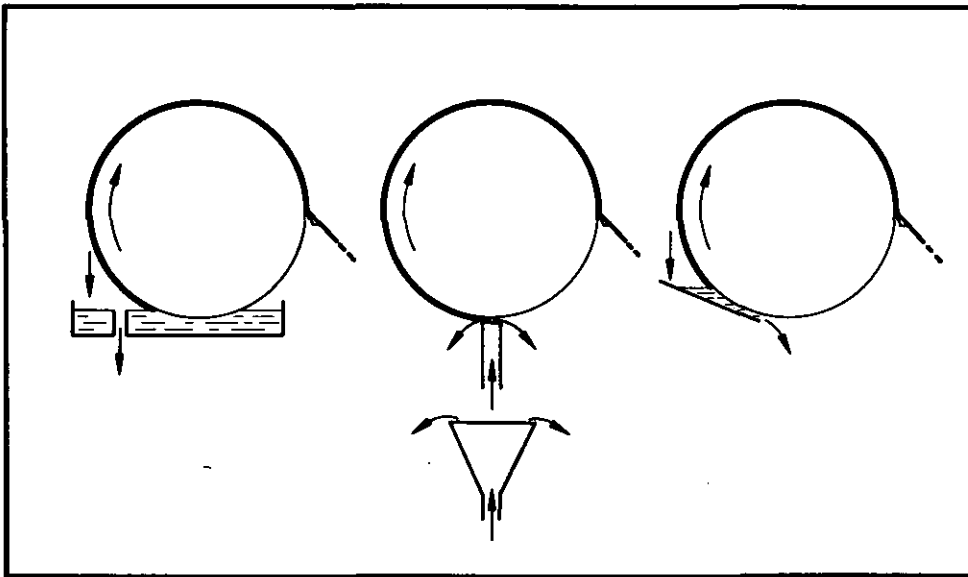


Abb. 5 : Auftragsvarianten am Walzentrockner

Der eben genannte Trichter, in der Mitte des Bildes, ist unter der Walze mit einem Abstand von 5 mm angebracht. Die Walze taucht in die herausquellende Suspension ein. Ein Teil bleibt auf ihr haften, der Überschuß läuft wieder in den Vorlagebehälter zurück.

In dem System sind keine Absetzmöglichkeiten vorhanden. Durch ständiges Umwälzen wird der Feststoffanteil in Schwebe gehalten. Das gleiche Prinzip wird im großen Maßstab durch eine schräggestellte Aufgabeschurre, rechts im Bild, verwirklicht. Die Suspension staut sich zwischen Walze und Blech, fließt unten durch einen freibleibenden Spalt zurück. Dauerversuche, die Ende 1978 aufgenommen werden, sollen zeigen, ob diese Variante die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt.

Neben den Aktivitäten auf dem technologischen Sektor werden in Zukunft verstärkt Untersuchungen zur Prozeßchemie, die den dritten Schwerpunkt darstellt, durchgeführt. Die darunter zusammengefaßten Arbeiten sind in dem folgenden Beitrag "Prozeßchemie bei der Spaltproduktverfestigung" beschrieben.

PROZESSCHEMIE BEI DER SPALTPRODUKTVERFESTIGUNG

R. Odoj

Für die technische Auslegung einer optimalen Anlage zur Spaltproduktverfestigung, spielt die Kenntnis der physikalisch-chemischen Vorgänge während des Prozesses eine gravierende Rolle.

Daher werden im Institut für Chemische Technologie verstärkt Aktivitäten eingesetzt, die die Prozeßchemie als Arbeitsgebiet haben. Den Verfestigungsschritt, der in Abb. 1 schematisch dargestellt ist, kann man in 4 Teilbereiche aufgliedern und zwar

1. Vorkonzentrierung und Denitrierung
2. Abluft des gekapselten Walzenlockners
3. Verflüchtigung beim Erschmelzen des Trockenproduktes
4. Einfluß der Glaskomponenten auf die Glasblockeigenschaften.

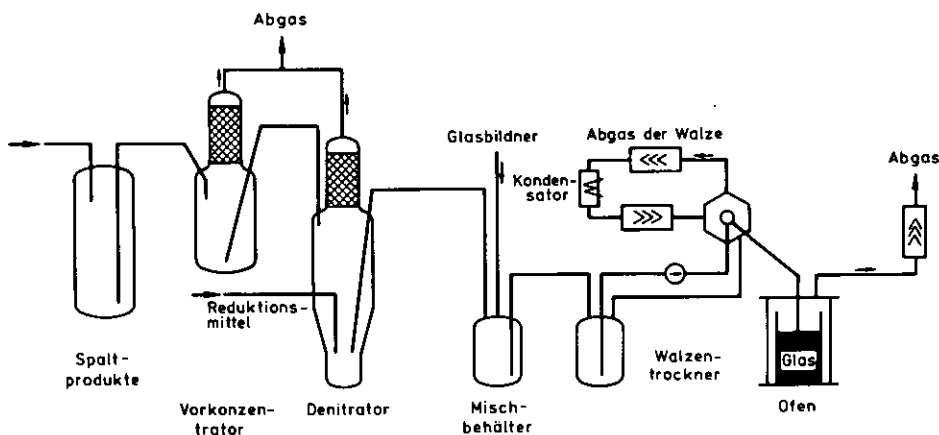


Abb. 1 : Fließbild des Verfestigungsschrittes

Bei der Vorkonzentrierung wird die salpetersaure Spaltproduktlösung in einem Verdampfer von einer Anfangskonzentration von 1.5 molar auf eine Arbeitskonzentration von etwa 5 molar gebracht.

Diese Aufkonzentrierung hat zwei Vorteile:

Einerseits wird eine Volumenverringerung auf etwa 1/5 der Anfangsmenge erreicht. Hierdurch werden die Auslegungsdaten für die Behälter der weiteren Verarbeitung enorm reduziert bzw. der Durchsatz an anfallender Spaltproduktlösung um ein vielfaches vergrößert.

Andererseits bringt die Aufkonzentrierung den Vorteil, daß durch die höhere Säurekonzentration günstigere verfahrenstechnische Voraussetzungen für den nächsten Verfahrensschritt, die Denitrierung, geschaffen werden.

Bei der Denitrierung wird die Zerstörung der Salpetersäure und der Nitrate angestrebt, wobei eine Reduktion zu Stickoxiden, NO_2 , NO am besten bis zum N_2O erfolgen sollte.

Ideal wäre natürlich eine Reduktion bis zum N_2 . Die Reduktion der NO_3^- -Ionen wird mit Formaldehyd, HCHO , durchgeführt. Der Formaldehyd wird dabei zu CO_2 aufoxidiert.



Eine in der KFK durchgeführte Variante benutzt Ameisensäure als Reduktionsmittel. Die Benutzung von HCHO bietet den Vorteil, daß die Steuerung der Denitrierung einfacher ist.

Bei einer Temperatur von $70 - 80^\circ \text{C}$ und 5 m HNO_3 ist beim Anfahren der Denitrierung so gut wie keine Induktionszeit zu beobachten. Zwar ist die Wärmetönung der Redoxreaktion mit HCHO auch exotherm, doch die exotherme Wärmetönung ist kleiner als die aufzuwendende Verdampfungswärme. So stellt sich der gesamte Denitrierungsvorgang mit Formaldehyd als endothermer Vorgang dar, d.h. der Reaktionsablauf kann von außen durch Wärmezufuhr gesteuert werden und ist somit inhärent sicher.

Untersuchungen über den Reduktionsgrad und die damit verbundene

Abgasbehandlung werden z.Z. mit einer Laboranlage durchgeführt, die in Abb. 2 dargestellt ist.

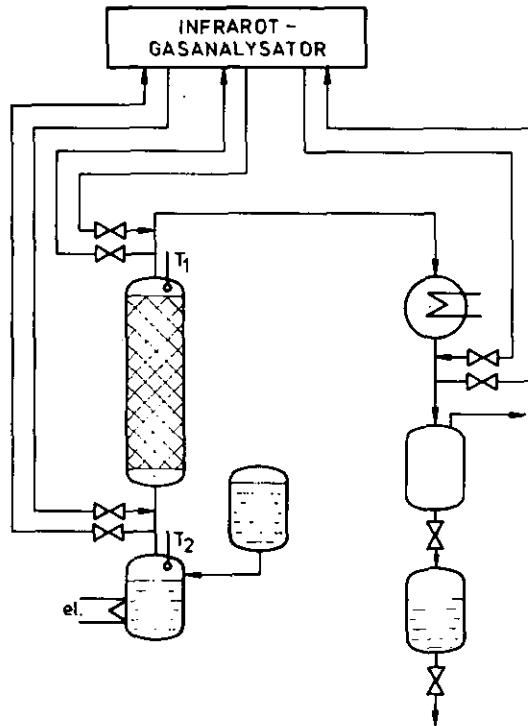


Abb. 2 : Labordenitrierungsanlage zur Erfassung der Gasspezies

Hier werden die gasförmigen Reaktionsprodukte NO und CO_2 kontinuierlich mit einem I-R-Gerät an verschiedenen Stellen der Denitrierungsanlage gemessen und der Einfluß der Temperatur, der Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Abgaszusammensetzung studiert. Diese Untersuchungen dienen mit der Erfassung der CO_2 -Konzentration gleichzeitig als Prozeßkontrolle; denn ein Verschwinden der CO_2 -Konzentration bedeutet das Ende des Redoxvorganges.

Bei dieser Anlage werden neben der Prozeßkontrolle aber auch alle anderen Komponenten des Denitrierungsabgases erfaßt. An 3 Stellen können Gasproben gezogen werden, die in einem separaten I-R-Spektrometer mit variablen Wellenlängen qualitativ und quantitativ erfaßt werden. Diese Quantifizierung schließt alle heterogen aufgebauten Gasmolekel wie z.B. NH_3 , N_2O , NO , NO_2 , N_2O_5 , CO , CO_2 ein.

Neben der Untersuchung der Reaktionsparameter und der Verfahrensoptimierung sollen auch Versuche mit anderen Reduktionsmitteln wie z.B. Harnstoff oder Azoharnstoffderivaten gefahren und ihre Eignung für die Denitrierung getestet werden.

Die Laboranlage dient gleichzeitig der Identifizierung der bei der Denitrierung mit Formaldehyd entstehenden Produkte. Durch Auswertung der Denitrierversuche sowohl mit Einzelkomponenten als auch mit der vollständigen Wastelösung soll ein Datenblatt über die chemische Form der einzelnen Komponenten nach der Denitrierung erstellt werden. Hierbei richtet sich das Hauptaugenmerk natürlich auf das Ruthenium und seine Oxide, deren Flüchtigkeit der Hauptgrund für die Einführung der Denitrierungsstufe sind. Sollte die Reduktion der Ruthenoxide und damit die Unterdrückung der Ru-Verflüchtigung nicht zufriedenstellend ausfallen, so ist kein Grund vorhanden, diesen Teilschritt im Gesamtverfahren beizubehalten. Die Effektivität der Denitrierung wird außerdem überprüft durch die Bestimmung des pH-Wertes und des Gehaltes an Restnitrat sowie an Formaldehyd.

Im 2. Prozeßschritt wird die Abluft des gekapselten Walzentrockners und der damit verbundene Austrag von radioaktiven Spaltprodukten chemisch untersucht. Neben Abgasproben geben die Kondensationsprodukte Aufschluß über die Flüchtigkeit der Produkte während des Trocknungsvorganges. Hier soll nur kurz erwähnt werden, daß in diesem Verfahrensschritt das FIPS-Verfahren allen anderen Verfestigungsverfahren überlegen ist. Wegen der geringen Temperatur auf der Walze von nur 130 ° C ist auf der Walze keine Verflüchtigung von Spaltprodukten auf Grund des Dampfdruckes zu erwarten. Durch die geringen Wärmegradienten wird die Entstehungsrate von Aerosolen minimalisiert und dadurch der Austrag von Spaltprodukten weiter gesenkt. Die letzte aber wirksamste Retention von radioaktivem Material erfolgt letztlich durch das geringe Abgasvolumen, das nach Kondensatabscheidung, Reinigung und Aufwärmung der gekapselten Walze wieder zugeführt werden kann.

Somit bleiben eventuell ausgetragene Radioaktivitäten im geschlossenen Kreislauf. Die durchgeführten chemischen Untersuchungen der ausgetragenen Substanzen, sowohl im Kondensat als auch in den Filtern, dienen der Verbesserung des Verfahrensschrittes der Trocknung der radioaktiven Spaltproduktlösung und damit der Entwicklung zu einem risikolosen technischen Prozeß.

Der Schwerpunkt der Arbeiten zur Prozeßchemie gilt z.B. dem 3. Prozeßschritt: der Verflüchtigung der Spaltprodukte beim Erschmelzen der Glasblöcke. Für diese Untersuchungen wurde eine neue Apparatur aufgestellt. Sie ist eine Neuentwicklung und muß noch den geforderten Spezifikationen angepaßt und optimiert werden. Der Aufbau ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

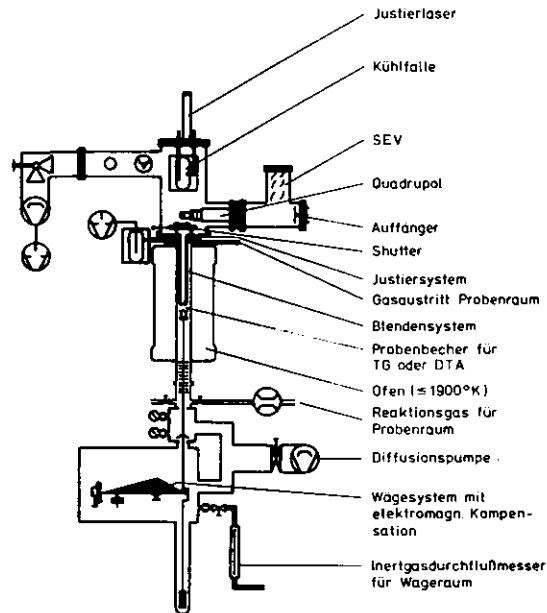


Abb. 3 : Hochtemperaturkopplungssystem für eine TG-DTA-MS-Apparatur

Hierbei handelt es sich um einen simultanen Thermoanalysator, der mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist. Das Novum bei dieser Apparatur besteht in der Kopplung. Während bisher übliche Kopplungen aus einer Kapillare bestehen, welche die gasförmigen Produkte vom Probenraum dem Massenspektrometer zuführen, handelt es sich bei der Kopplung dieses simultanen Thermoanalysators um ein Blendensystem. Dieses Blendensystem ist notwendig, da es sich bei den während der Verglasung abdampfenden Spezies um kondensierbare Moleküle handelt.

Diese würden sich in einer kalten Kapillare niederschlagen und den Durchgang verstopfen. Soll dies verhindert werden, so müßte die Kapillare geheizt werden und zwar mindestens auf die Temperatur bei der die einzelnen Komponenten verdampfen, d.h. mindestens 1200 ° C.

Die Katalysatorwirkung der bei diesen Temperaturen in Frage kommenden sauerstoffbeständigen Materialien wie z.B. Platin ist aber bekannt, so daß mit Sicherheit die Gaszusammensetzung im Analysatorraum nicht der im Probenraum entspricht. Die einzige Möglichkeit dies zu umgehen, liegt in der Modifizierung des Kopplungssystems in der Art, daß ein Molekularstrahl vom Probenraum direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers gelangt.

Die Erzeugung eines Molekularstrahls mit nur einer Blende ist aber nicht akzeptabel, weil durch den Unterschied von viskoser und laminarer Strömung eine Massendiskriminierung im Ionenquellenstoßraum erfolgen würde. Das Reduziersystem, das auf dem Prinzip des differentiellen Pumpens basiert, wird mit einem Laser justiert. Der Laserstrahl geht durch die cross-beam Ionenquelle und die beiden Blendenöffnungen.

Eine Verbesserung dieses neuen Kopplungssystems wird z.Z. durchgeführt und zwar durch den Einbau von neuen Metallblenden für die Keramikblenden. Die Form der Blenden wurde auf Grund von gasdynamischen Überlegungen verändert ebenso wie die Justieranordnung.

Durch die Kopplung des Thermoanalysators mit dem Massenspektrometer kann dann neben dem Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur und der Atmosphäre die den Gewichtsverlust verursachenden und aus der Schmelze abdampfenden Spezies sowohl qualitativ als auch quantitativ genau festgestellt werden.

Die Anwendung der Differentialthermoanalyse ermöglicht zusätzliche Aussagen über die Veränderung der Phasen im Schmelzvorgang, die nicht mit einem Verdampfungsprozeß gekoppelt ist, weil jede chemische Reaktion mit einer Wärmetönung, sei sie exotherm oder endotherm verbunden ist.

Die genaue Kenntnis des Ablaufes des Schmelzvorganges und der den Schmelzvorgang bildende Reaktionszustand der Spaltprodukte als auch der glasbildenden Komponenten führt zu einer Beeinflussungs-

möglichkeit sowohl der den Einschmelzvorgang bestimmenden physikalischen und chemischen als auch geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse; die Kinetik der einzelnen Reaktionen wird ja in erster Linie durch den Chemismus des Ausgangsgemenges bestimmt. Durch Erfassung der Parameter kann ein Minimum bei der Verdampfung der einzelnen Spaltprodukte als auch ein Optimum für die Glasblockeigenschaften erreicht werden.

Somit wird der letzte Untersuchungsabschnitt angesprochen. Ohne eine direkte Neuentwicklung von Gläsern zu betreiben, kann man nicht umhin, die auf Grund der Verdampfungsuntersuchungen eventuell notwendigen Veränderungen bei den direkten Glasbildnern und eventuellen Zusätzen, auch deren Einfluß auf das Endprodukt im Auge zu behalten.

Hiermit sind nicht nur die Endproduktvarianten zum Glasblock, z.B. Keramik oder kristalline Wirtsphasen gemeint, sondern auch der Glasblock selbst.

Eine Diskussion über die Beschaffenheit des Endproduktes übersteigt den Rahmen dieser Ausführungen.

Hinsichtlich der für den Glasblock besonders dringlichen Verhinderung einer Phasenseparation wurden z.B. der das Netzwerk wandelnde Einfluß von CaO und die netzwerkbildende Eigenschaft von Al_2O_3 als Einflußgrößen bei der Bildung der gelben Molybdatphase getestet.

Das Ergebnis ist in Abb. 4 ersichtlich.

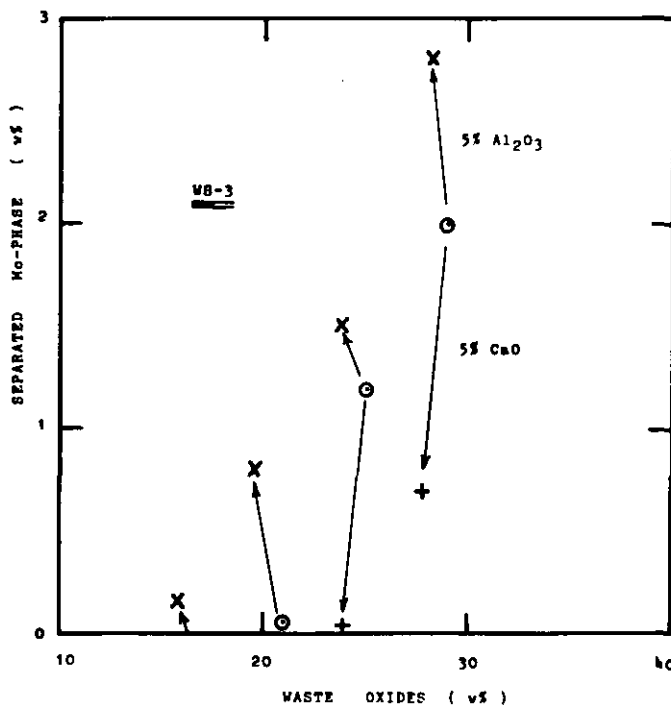


Abb. 4 : Einfluß von Al_2O_3 - u. CaO -Zusätzen auf die Phasenausscheidung

Während Al_2O_3 bei allen Proben eine Zunahme der gelben Molybdatphase um mehrere Zehnerprozent verursachte, wurde durch CaO eine Abnahme der gelben Phase entsprechend der zugesetzten Menge an CaO erreicht.

Die Abhängigkeit der Phasenabscheidung im untersuchten Glas von der Menge des CaO-Zusatzes zeigt Abb. 5

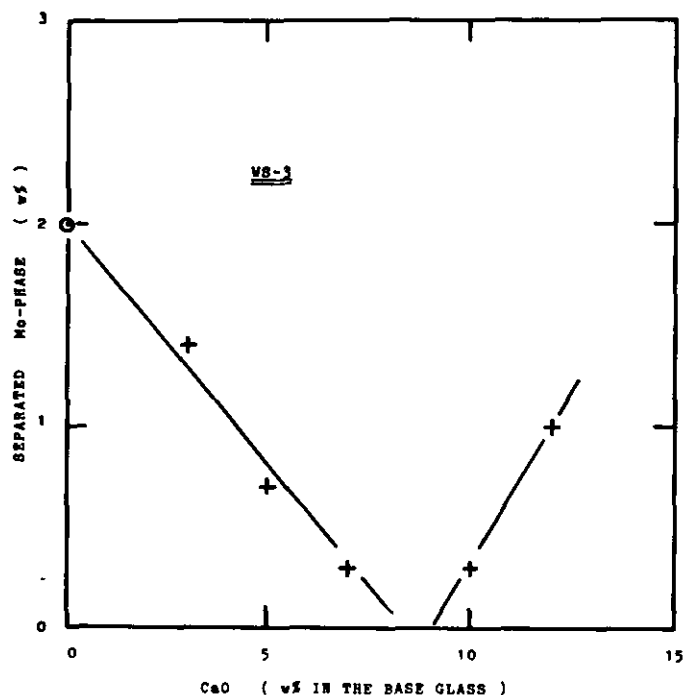


Abb. 5 : Grenzkonzentration von CaO-Zusätzen

Hieraus geht hervor, daß der Zusatz für eine Verhinderung der Phasenabtrennung nicht beliebig groß sein kann, sondern z.B. bei einem Borosilikatglas der Ausgangszusammensetzung 20 % Na_2O 16 % B_2O_3 64 % SiO_2 einen Grenzwert bei 9 % erreicht. Bei höherem Zusatz erfolgt wieder eine Zunahme der gelben Phasenausscheidung.

Diese Ausführungen zeigen die Vielfalt und die Wichtigkeit der Prozeßchemie bei der Verfestigung von radioaktiven Spaltprodukten, aber auch gleichzeitig wie wenig bis jetzt untersucht worden ist.

Acknowledgment

Die Zentralabteilung für chemische Analysen und hier besonders die Röntgengruppe von Dr. Freiburg arbeiten ebenso wie Herr Dr. Okamota und die beiden Ingenieure Herr Wolters und Herr Türke an der Lösung der Probleme.

UNTERSUCHUNGEN VON TECHNOLOGIEN ZUR BEHANDLUNG
UND SICHERSTELLUNG VON RADIOAKTIVEN ABFÄLLEN
SOWIE ABGEBRANNTEN AVR-BRENNELEMENTEN UNTER DEM
ASPEKT DER SICHERHEIT

H. Brücher

1. Einleitung

Betrachtet man die öffentliche Diskussion um die Kernenergie in den letzten Monaten und Jahren, so erkennt man, daß die Frage der Entsorgung immer mehr an Bedeutung gewonnen hat und mittlerweile eine zentrale Stellung einnimmt. Kernenergiegegner weisen auf die ihrer Meinung nach unlösbaren Probleme insbesondere der Langzeitlagerung radioaktiver Abfälle hin und stellen damit die Nutzung der Kernenergie insgesamt in Frage. Aber auch die Befürworter der Kernenergie werfen teilweise die Frage auf, ob man angesichts der zweifellos vorhandenen Entsorgungsproblematik heute schon den für notwendig gehaltenen Ausbau der Kernenergienutzung verantworten kann.

Die Reaktor-Sicherheitskommission und die Strahlenschutzkommission haben im Auftrag des Bundesministers des Innern am 20.10.77 eine Stellungnahme abgegeben. Sie geben darin ihrer Überzeugung Ausdruck, daß das geplante Entsorgungszentrum grundsätzlich sicherheitstechnisch realisierbar ist. Gleichzeitig empfehlen sie in ihrer Stellungnahme die Behandlung spezieller Fragen durch Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Diese können entsprechend dem stufenweisen Vorgehen bei der Errichtung des Entsorgungszentrums projektbegleitend gelöst werden, wie dies auch in anderen Ländern und Industriezweigen üblich ist.

Zu den angesprochenen Fragen gehören auch Probleme im Zusammenhang mit der Sicherstellung von Krypton und von Tritium.

2. FE-Vorhaben 33.600

Das Institut für Chemische Technologie der KFA Jülich hat im Jahre 1978 ein neues FE-Vorhaben 33.600 eingerichtet. Unter dem Titel

Entsorgung : Transport, Lagerung, Sicherheit, Langzeitverhalten abgebrannter HTR-Brennelemente

werden spezielle Probleme der Entsorgung von Kernkraftwerken behandelt. Z.Zt. umfaßt das Vorhaben 3 Schwerpunkte :

- Untersuchungen zum Lagerverhalten abgebrannter HTR-Brennelemente.
- Konzeptentwicklung und Sicherheitsuntersuchungen zur Sicherstellung von Krypton-85.
- Konzeptentwicklung und Sicherheitsuntersuchungen zur Sicherstellung von Tritium.

Auf diese Schwerpunkte soll im folgenden näher eingegangen werden.

2.1 Untersuchungen zum Lagerverhalten abgebrannter HTR-Brennelemente

(F. Kreutz, B. Müller)

Die Untersuchungen zum Lagerverhalten abgebrannter HTR-Brennelemente stehen im Zusammenhang mit FE-Programmen der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, die sich mit der Entwicklung, Erprobung und Demonstration geeigneter Verfahren zur sicheren Einlagerung bestimmter radioaktiver Abfälle in Salzformationen befassen.

Für die hier zur Diskussion stehende Versuchseinlagerung mittelradioaktiver Abfälle im ehemaligen Salzbergwerk ASSE sind 100.000 carbidische Brennelementgraphitkugeln aus dem Hochtemperatur-Versuchskraftwerk AVR in Jülich vorgesehen. Der hohe Abbrand und die spezielle Zusammensetzung der Brennelementkugeln lassen eine Wiederaufarbeitung nicht sinnvoll erscheinen; daher bieten sich diese Brennelementkugeln für die Demonstration einer speziellen Einlagerungstechnologie an.

Es sollen 100 gasdichte Stahlkannen mit je 1000 Brennelementkugeln eingelagert werden. Dazu wurden von der GSF auf der 750 m-Sohle des Salzbergwerks ASSE vier Lagerbohrungen von 65 cm Durchmesser und 35 m Tiefe senkrecht in die Sohle erstellt. Je 25 Stahlkannen sollen in einer Lagerbohrung übereinandergestellt werden; den Abschluß bilden ein Betonstopfen sowie mehrere Schichten, die aus Silicagel, Salzgrus, Bitumen und Beton bestehen.

Aufbauend auf die in den vergangenen Jahren durchgeführten Untersuchungen [1,2] konzentrieren sich die Arbeiten z.Zt. auf drei Teilbereiche :

- Den experimentellen Nachweis der Funktionstüchtigkeit des Betonstopfens.
- Die Konzipierung, Einrichtung und Durchführung eines die Versuchseinlagerung der AVR-Brennelementkugeln in der ASSE begleitenden Meßprogramms sowie
- Sicherheitsbetrachtungen zur HTR-Brennelementlagerung.

Außerdem besteht eine enge Zusammenarbeit des Institutes mit den Heißen Zellen auf dem Gebiet der Spaltproduktfreisetzung aus bestrahlten HTR-Brennelementen; auf diese Arbeiten soll aber hier nicht näher eingegangen werden.

2.1.1 Betonstopfen

Die Funktion des Betonstopfens besteht darin, nach Einlagerung der obersten Brennelementkanne eine ausreichende Strahlenabschirmung zu gewährleisten (Abb. 1). Dazu wird ein Plastiksack mit Betonbrei in einem speziellen Drahtkorb auf die oberste Brennelementkanne herabgelassen. Im hängenden Zustand verringert der Drahtkorb seinen Durchmesser und kann so die Schleuseinrichtung am oberen Ende des Bohrlochs passieren. Durch das Aufsetzen auf die oberste Brennelementkanne vergrößert sich der Durchmesser des Drahtkorbes, und der Beton legt sich an die Wandung der Lagerbohrung an. Das Bild zeigt den Transportbehälter, die Schleuse und den Drahtkorb, wie er auf die oberste Brennelementkanne aufgesetzt hat.

Abb. 2 zeigt einen mit Beton gefüllten Drahtkorb, wie er nach dem Aufsetzen in einem die Lagerbohrung simulierenden Stahlschacht abgebunden hat. Die ersten durchgeführten Experimente lassen erwarten, daß die erforderliche Mindestabschirmdicke von ca. 35 cm auch in der kritischen Randzone erreicht werden kann. Diese Experimente werden Ende des Jahres zum Abschluß gebracht sein. An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Technik des Bohrlochverschlusses auch für die Einlagerung anderer als mittelradioaktiver Abfälle in Bohrlöchern Verwendung finden kann.

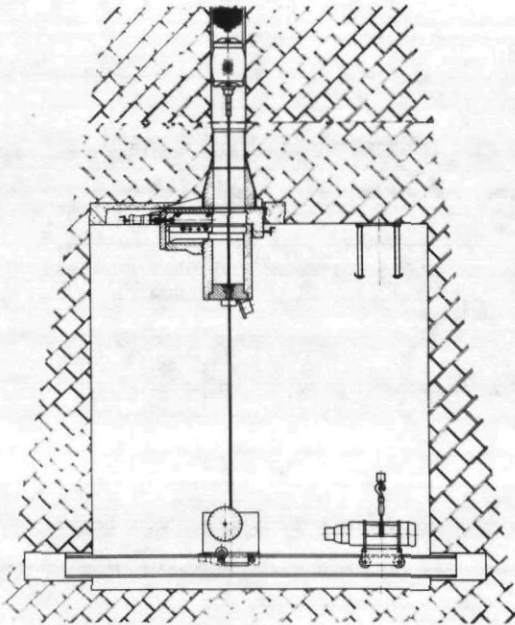


Abb. 1 : Absetzen des Stopfens
ins Bohrloch



Abb. 2 : Betonstopfen

2.1.2 Meßprogramm

Das die Einlagerung der AVR-Brennelemente begleitende Meßprogramm soll zur sicherheitstechnischen Beurteilung der Lagerung in Bohr-
löchern beitragen und Aussagen zum Verhalten des Lagerguts unter
den spezifischen Lagerbedingungen zulassen.

Die bisherigen Arbeiten des Instituts zur Konzipierung des Meß-
programms sind in den neuen Genehmigungsantrag der GSF zur sog.
"AVR-Einlagerung" vom 23.6.78 eingeflossen. Danach soll ein
ca. 15 mm starkes Edelstahlrohr in einer Nut in der Bohrloch-
wandung vorgelegt werden. Es dient zur Aufnahme von Sonden und
zur Entnahme von Gasproben und erlaubt Messungen an bzw. in un-
mittelbarer Nähe der eingelagerten Brennelementkannen im Bohrloch.

Die Strahlenabschirmung zum Bohrlochverschluß hin ist durch eine abgewinkelte Rohrführung gewährleistet. Folgende Größen sollen einlagerungsbegleitend und über einen mehrjährigen Zeitraum hinweg gemessen werden :

- Das teufenabhängige Temperaturprofil in der Bohrlochwand über die gesamte Einlagerungslänge des Bohrlochs.
- Die Dosisleistung an der Bohrlochwand zur Beurteilung des Verhaltens von Salz unter Strahleneinwirkung bei gleichzeitig geringer Wärmebelastung.
- Eventuelle Gasfreisetzungen im Bohrloch. Infrage kommen Radiolysegas sowie Edelgase und Tritium.

Zusätzlich zu diesen einlagerungsbegleitenden Messungen sollen an einer weiteren Bohrung Konvergenzbeobachtungen mit dem Ziel durchgeführt werden, den Zeitpunkt zu ermitteln, an dem sich in der Lagerbohrung der Salzstoß an die Kannenoberfläche anlegt. Diese Beobachtungen können unabhängig von der tatsächlichen Einlagerung angestellt werden.

Vorbereitung des Meßprogramms und Aufbau der Meßeinrichtungen in der ASSE werden in Zusammenarbeit mit der GSF Mitte 1979 abgeschlossen sein. Der Beginn der Messungen hängt vom tatsächlichen Einlagerungsbeginn ab. Eine Prognose, wann es soweit sein wird, ist unter dem Aspekt eines zu erwartenden Planfeststellungsverfahrens für die ASSE z.Zt. nicht möglich.

2.1.3 Sicherheitsüberlegungen

In Ergänzung zu diesem Meßprogramm schließlich und zu dem Experiment zum Bohrlochverschluß werden Sicherheitsbetrachtungen in Angriff genommen. Die Arbeiten erstrecken sich auf die Erfassung der für die langfristige Sicherheit dieser Bohrlochlagertechnik wichtigen Parameter und auf deren Auswirkungen auf Störfälle. Schwerpunkte der Störfalluntersuchungen sind Gasfreisetzungen, Grundwasserkontaminationen und Kritikalität, jeweils für die Betriebs- und für die Lagerphase.

Diese Untersuchungen werden unter besonderer Berücksichtigung der Tatsache durchgeführt, daß die Lagertechnik der Absenkung radio-

aktiver Abfälle in Bohrlöcher auch im geplanten Entsorgungszentrum in Gorleben für bestimmte mittelradioaktive Abfälle sowie unter Umständen auch für den verglasten HAW vorgesehen ist.

2.2 Konzeptentwicklung und Sicherheitsuntersuchungen zur Sicherstellung von Krypton-85

(D. Niephaus, O. Nommensen, H. Wynands)

Der zweite der eingangs erwähnten Schwerpunkte unserer Arbeiten war "Konzeptentwicklung und Sicherheitsuntersuchungen zur Sicherstellung von Krypton-85".

Bei der Wiederaufarbeitung wird neben anderen radioaktiven Stoffen auch das Krypton-Isotop 85 frei. Es hat eine Halbwertszeit von 10,76 Jahren und zerfällt mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,6 % als β -Strahler bzw. mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,4 % als γ -Strahler in das Alkalimetall Rubidium.

Die deutsche Strahlenschutzkommission hat empfohlen, die erlaubte Freisetzung von Kr-85 aus einer Wiederaufarbeitungsanlage auf $1 \cdot 10^6$ Ci pro Jahr zu begrenzen. In einer kommerziellen LWR-Wiederaufarbeitungsanlage zur Entsorgung von 50.000 MW_e fallen im Jahr demgegenüber etwa $17 \cdot 10^6$ Ci Krypton-85 an. Daher wird es notwendig sein, das freigesetzte Krypton zurückzuhalten, um sowohl die lokale Strahlenbelastung als auch die weltweite Untergrundstrahlung zu begrenzen.

Im Rahmen der hier zur Diskussion stehenden Arbeiten des Instituts werden folgende Vorhaben bearbeitet :

- Eine Sicherheitsanalyse der Krypton-Lagerung für das Entsorgungszentrum in Gorleben. Es handelt sich dabei um eine probabilistische Untersuchung auf der Grundlage des von der NUKEM entwickelten Konzepts für ein oberirdisches Krypton-Lager.
- Die Entwicklung eines Konzepts zur langfristigen Lagerung von Krypton-85 in Druckgasflaschen und seine sicherheitstechnische Beurteilung. Die Sicherheitsuntersuchungen werden mit deterministischen Methoden durchgeführt.
- Die Entwicklung eines Konzepts zur Versenkung von in Druckgasflaschen abgefülltem Krypton-85 im Meer und seine sicherheitstechnische Beurteilung. Auch hierbei findet die deterministische Methode Verwendung.

2.2.1 Sicherheitsanalyse Krypton-Lager in Gorleben

Die Sicherheitsanalyse für die Krypton-Lagerung im geplanten Entsorgungszentrum in Gorleben wird im Rahmen des "Projektes Sicherheitsstudien Entsorgung", PSE, durchgeführt.

Aufgabe des PSE sind Sicherheitsstudien zu Anlagen des Entsorgungszentrums. Sie werden im Auftrag des BMFT unabhängig von der Erstellung der Sicherheitsberichte durch die Betreiber und unabhängig von der Erstellung von Gutachten für die Genehmigungsbehörde ausgeführt.

Das PSE ist in 8 Unterprojekte gegliedert. Die Arbeiten des Instituts werden im Rahmen des Unterprojekts 1 durchgeführt, das Sicherheitsanalysen technischer Einrichtungen aus dem Entsorgungsbereich zum Gegenstand hat. Grundlage der Untersuchung ist das von der NUKEM entwickelte Konzept eines oberirdischen Lagers, in dem das in Druckflaschen abgefüllte Kryptongas direkt mit Umgebungsluft gekühlt wird.

Die Sicherheitsanalyse wird mit der von Prof. Memment am Institut für Kerntechnik der TU Berlin entwickelten "Freisetzungsbaum-Methode" durchgeführt, einer der bekannten "Ereignisbaum-Methode" verwandten probabilistischen Analysenmethode.

Ziel unserer Arbeiten zur Sicherheitsanalyse der Krypton-Lagerung ist die Ermittlung aller möglichen Störfälle, ihrer Eintrittshäufigkeiten sowie der Menge des dabei freigesetzten Krypton. Darüber hinaus sollen Störfallschwerpunkte und ggf. Schwachstellen des Konzepts ermittelt werden. Die Arbeiten haben im Januar d.Js. begonnen und werden Mitte 1979 zum Abschluß gebracht. Im Anschluß daran wird der innerbetriebliche Transport der Kryptonflaschen von der Abfüllstation bis zum Lager analysiert werden.

2.2.2 Konzeptentwicklung und Sicherheit der Krypton-Lagerung

Zweites Vorhaben innerhalb unserer Arbeiten zur Sicherstellung von Krypton-85 ist die Entwicklung eines Konzepts zur langfristigen Lagerung und seine sicherheitstechnische Beurteilung. Die Arbeiten werden im Auftrag der Kommission der Europäischen Gemeinschaften durchgeführt und schließen auch bestimmte experimentelle Untersuchungen ein.

Ausgangspunkt unserer Konzeptüberlegungen war die Forderung nach doppeltem Einschluß des radioaktiven Gases sowie nach dem Betrieb des Lagers ohne Hilfsenergie, zumindest für die die sichere Lagerung unmittelbar betreffenden Komponenten. Die Grundzüge des Konzepts sind in Abb. 3 schematisch dargestellt.

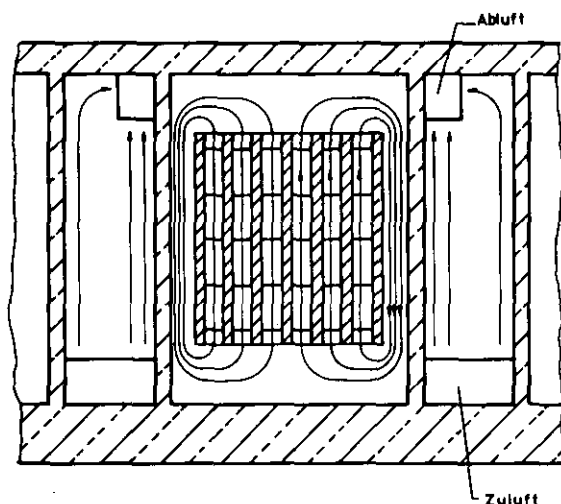


Abb. 3 : Konzept des Kryptonlagers

- Die dichte Lagerzelle, in der die mit Krypton gefüllten Gasflaschen in Schächten übereinander angeordnet sind. Diese Konzeption ermöglicht die für kerntechnische Anlagen geforderte Unterdruckhaltung in Räumen mit möglicher Aktivitätsfreisetzung.
- Die Wärmeabfuhr erfolgt durch natürliche Konvektion der in der Lagerzelle zirkulierenden Luft. Dieser "innere Konvektionsstrom" gibt die aufgenommene Wärme an zwei gegenüberliegende Außenwände der Lagerzelle ab. Die Außenwände wiederum werden durch Naturzug mit Umgebungsluft gekühlt.

Das hier nur angedeutete Konzept wird in der Folgezeit weiter detailliert; seine Sicherheit wird durch die Betrachtung von Auslegungsfällen beurteilt.

Wie weiter oben schon angedeutet, umfassen unsere Arbeiten auch experimentelle Untersuchungen von speziellen Problemen der Krypton-Lagerung.

In einem Versuch zum Wärmeübergang innerhalb der Krypton-Lagerflasche wird eine halbempirische Bestimmung des Wärmeübergangsgesetzes angestrebt. Die Simulation der gleichmäßig verteilten Wärmequelle wird durch die Erzeugung Joule'scher Wärme in einer elektrolytisch leitenden Flüssigkeit erzeugt. Unter der Voraussetzung geometrischer Ähnlichkeit ergibt sich aus den an der Versuchsflasche durchgeführten Messungen ein funktionaler Zusammenhang zwischen Nußelt-Zahl und Rayleigh-Zahl, der unter Zuhilfenahme der Ähnlichkeitstheorie auf die Verhältnisse in der Lagerflasche übertragen werden kann.

In einem Versuch zum Wärmeübergang im Lagerschacht wird die Temperatur- und Luftverteilung im Lagerschacht bei natürlicher Konvektion gemessen. Der Versuch wird in Originalgröße durchgeführt, wobei die Wärmequellen durch elektrisch beheizte Stahlflaschen simuliert werden.

In einem Versuch zur Klärung der Korrosionsprobleme wird die Wechselwirkung zwischen dem Krypton-Zerfallsprodukt Rubidium und dem Flaschenwerkstoff untersucht. Dazu werden Werkstoffproben von verschiedenen austenitischen Chrom-Nickel-Stählen in Autoklaven getan, die soweit mit Rubidium gefüllt sind, daß die Probenoberflächen vollständig benetzt sind. Über dem Flüssigkeitsspiegel steht ein Inertgaspolster, welches bei Erhitzen der Autoklaven auf 200°C einen Druck von 200 bar erzeugt. Die Versuchsdauer beträgt in einer ersten Phase maximal 6 Monate.

In einem Versuch zur zusätzlichen Bindung des Krypton in der Flasche an ein Adsorbens soll schließlich geklärt werden, welche Druckabsenkung bei gleicher Beladungskapazität wie bei der reinen Druckgaslagerung erreicht werden kann. Der Versuch wird in unserem Auftrag am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Ruhruniversität Bochum durchgeführt.

Diese hier geschilderten Arbeiten zur Konzeptentwicklung und Sicherheit der Krypton-Lagerung haben im Juli 1977 begonnen und werden Ende 1979 abgeschlossen sein.

2.2.3 Konzeptentwicklung und Sicherheit der Versenkung von Krypton im Meer

Letztes Vorhaben in der Reihe unserer Arbeiten zur Krypton-Problematik ist die Konzeptentwicklung und Sicherheitsuntersuchung der

Versenkung von Krypton im Meer. Auch diese - nichtexperimentelle - Studie wird im Auftrag der Kommission der Europäischen Gemeinschaften durchgeführt.

Grundlage unserer Konzeptentwicklung ist die Überlegung, daß die Versenkung des Kryptongases in strömungsfreie Zonen der Tiefsee einen sicheren Abschluß des radioaktiven Materials von der Biosphäre gewährleisten dürfte; das gilt zumindest für den bis zum radioaktiven Zerfall des Krypton erforderlichen Zeitraum von ca. 100 Jahren.

Die wesentlichen Merkmale des von uns entwickelten Konzepts sind :

- Die Befüllung und kurzfristige Zwischenlagerung von Stahlflaschen, die mit einem Spezialventil ausgerüstet sind.
- Der Transport der Flaschen in gasdichten Typ-B-Transportbehältern zum Verladehafen.
- Der Schiffstransport und die Versenkung der Gasflaschen. Bei der Versenkung selber wird ein Druckausgleich durch das Spezialventil zugelassen. Dabei muß besonderes Augenmerk auf die Krypton-Hydratbildung und auf die mit der Rubidium-Wasser-Reaktion zusammenhängenden Probleme gerichtet werden.

Dieses Konzept wird in der Folgezeit weiter detailliert und unter sicherheitstechnischen sowie unter rechtlichen Aspekten beurteilt. Die Arbeiten haben in diesem Jahr begonnen und werden bis Ende 1979 laufen.

2.3 Konzeptentwicklung und Sicherheitsuntersuchungen zur Sicherstellung von Tritium

(K. Hartmann, D. Thiele, M. Todorović, Boris Kidrich Inst., Chem. Dept. 050, P.O.B. 522, 11000 Beograd, Yug.)

Der dritte der eingangs erwähnten Schwerpunkte unserer Arbeiten war "Konzeptentwicklung und Sicherheitsuntersuchungen zur Sicherstellung von Tritium".

Das überschwere Wasserstoffisotop Tritium mit seiner Halbwertszeit von 12,3 Jahren entsteht beim Betrieb von Reaktoren durch Spaltung und durch Aktivierung von Verunreinigungen. Infolge seiner geringen Zerfallsenergie und den daraus resultierenden meßtechnischen Schwierigkeiten liegt seine Entstehungsrate noch nicht ganz genau fest.

Man kann aber davon ausgehen, daß sie für den Leichtwasserreaktor-Brennstoff in der Größenordnung von 800 Ci/t SM liegt. Unter dieser Voraussetzung liegt der Tritium-Durchsatz einer 1400 jato LWR-Wiederaufarbeitungsanlage bei ca. 1 MCi/a.

Wiederaufarbeitungsanlagen heutiger Bauart produzieren große Mengen wäßriger Abfälle, die den größten Anteil des durchgesetzten Tritiums enthalten. Die Planungen für das Entsorgungszentrum in Gorleben lassen im Jahr etwa 4200 m³ Abwasser mit einem Tritiumgehalt von max. 0,8 MCi erwarten. Das Entsorgungskonzept sieht vor, diese tritiumhaltigen Abwässer in poröses Gestein des tiefen Untergrundes zu verpressen.

In unserem Institut werden alternative Methoden der Sicherstellung bzw. Beseitigung dieser tritiumhaltigen Abwässer untersucht. Wir konzentrieren unsere Arbeiten auf zwei Bereiche :

- Laborversuche zur Fixierung von tritiumhaltigen Abwässern mit Zement. Wir gehen dabei davon aus, daß jedes Alternativkonzept einen Verfestigungsschritt beinhalten sollte, und daß infolge der großen Abfallvolumina wahrscheinlich nur Zement infrage kommt.
- Entwicklung und Vergleich der Konzepte zur oberirdischen Lagerung und zur Versenkung der verfestigten tritiumhaltigen Abwässer im Meer sowie die sicherheitstechnische Beurteilung dieser Konzepte.

2.3.1 Laborversuche zur Fixierung von tritiumhaltigen Abwässern mit Zement

Unsere Versuche zur Fixierung von tritiumhaltigen Abwässern werden mit dem Ziel durchgeführt, ein Produkt zu finden, daß bei möglichst hohem Wassergehalt ein akzeptierbares Auslaugverhalten besitzt; außerdem sollen die entstehenden Kosten vertretbar sein. Unter diesen Aspekten werden verschiedene Zemente mit und ohne Adsorberzuschläge und Beschichtung untersucht.

Mischt man tritiumhaltige Abwässer mit hydraulischen Bindern, so entsteht ein Zement, in dem Wasser in Form von hydrierten Silikaten und Aluminaten chemisch gebunden vorliegt. Die Hydrierung verläuft anfangs schnell und verlangsamt sich in der Folgezeit immer mehr, ohne ganz zum Stillstand zu kommen. Darüberhinaus enthält der Zement ein System von untereinander verbundenen Poren, die weiteres, leicht

bewegliches Wasser aufnehmen können. Dieses kann relativ leicht ausgelaugt bzw. ausgetauscht werden.

Abb. 4 zeigt ein typisches Beispiel für unsere Auslaugversuche, die wir mit destilliertem Wasser und mit Meerwasser durchgeführt haben. Aufgetragen ist die differentielle Auslaugrate R_n über dem Zeitintervall der Probenahme. Die Untersuchungen wurden an zylindrischen Probekörpern aus verschiedenen Zementen nach der IAEA-Standardmethode vorgenommen, wobei allerdings die gesamte Zylinderoberfläche zur Auslaugung zur Verfügung stand.

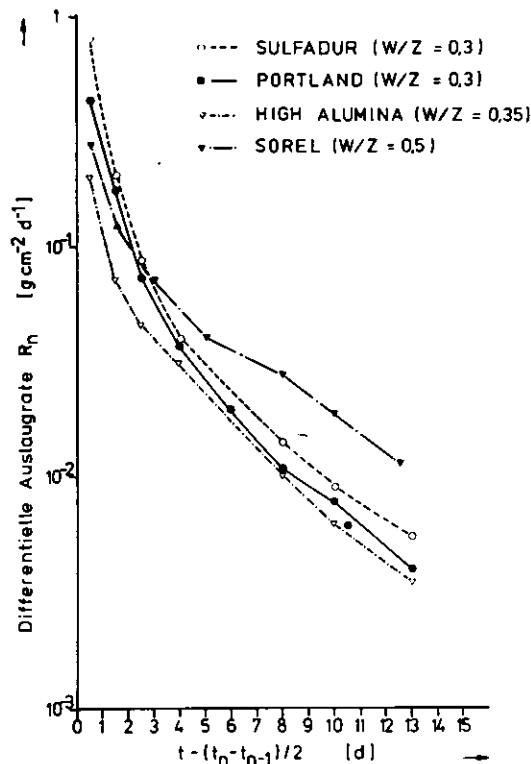


Abb. 4 : HTO-Auslaugverhalten für verschiedene Zemente
im Meerwasser

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen :

- (1) Es besteht kein wesentlicher Unterschied im Auslaugverhalten zwischen destilliertem Wasser und Meerwasser.
- (2) Sorel-Zement zeigt das höchste Wasserbindungsvermögen mit einem Wasser/Zement-Wert von 0,5...1,5.

- (3) Die differentiellen Auslaugraten der Zemente liegen alle in der Größenordnung von $10^{-1} \dots 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{d}$. Sorel-Zement zeigt hier die größten Raten, allerdings mit dem höchsten W/Z-Wert.
- (4) Durch Beschichtung der Probekörper mit verschiedenen kalt-härtenden Flüssigharzen konnte die Tritiumabgabe um bis zu zwei Größenordnungen gesenkt werden. Die Hinzunahme von Adsorbermaterialien konnte das Auslaugverhalten nicht wesentlich verbessern.

Diese Versuche zur Tritium-Fixierung werden demnächst zum Abschluß gebracht. Es hat sich gezeigt, daß die Fixierung mit Zement die Freisetzung von Tritium zwar verzögern, sie aber nicht gänzlich unterbinden kann. Diese Tatsache muß bei der Erstellung von Konzepten zur Sicherstellung von tritiumhaltigen Abwässern berücksichtigt werden.

2.3.2 Konzeptvergleich und Sicherheitsuntersuchungen

Diese Arbeiten werden im Rahmen eines Forschungsvertrages mit dem Bundesministerium des Innern durchgeführt. Ziel der Untersuchungen ist die Beschreibung der beiden Konzepte zur oberirdischen Lagerung der verfestigten tritiumhaltigen Abwässer und zu deren Versenkung im Meer unter besonderer Beachtung von sicherheitstechnischen, kommerziellen und genehmigungsrechtlichen Gesichtspunkten. Ergebnisse im KfK und bei der NUKEM werden berücksichtigt.

Die Konzeptuntersuchungen haben im Oktober 1978 begonnen bei einer Laufzeit von zwei Jahren. Daher soll hier nicht weiter auf dieses Vorhaben eingegangen werden.

Ein abschließendes Wort sei erlaubt. Die hier beschriebenen Arbeiten zur Krypton- und Tritiumsicherstellung sind auf die Leichtwasserreaktor-Entsorgung bezogen. Sie sind aber nicht LWR-spezifisch, wie der Vergleich der Krypton- und Tritiumdurchsätze von LWR- und von HTR-Wiederaufarbeitungsanlagen zur Entsorgung gleicher elektrischer Leistung in Tab. 1 zeigt.

Die Werte liegen in der gleichen Größenordnung. Damit lassen sich die hier gewonnenen Ergebnisse unter Berücksichtigung spezieller Eigenarten auf eine HTR-Wiederaufarbeitungsanlage übertragen.

	LWR	HTR ⁽¹⁾
Abbrand [GWd/t]	30	100
Wirkungsgrad [%]	32	40
Spaltstoff	U-235	U-235
Durchsatz der WA [t/a] (* 50 GW _e)	1500	365
T-Inventar [MCi/a]	1	0,63
HTO-Abfallstrom [MCi/a]	0,8 ⁽²⁾	0,4 ⁽³⁾

(1) Oxidischer Brennstoff

(2) 80 % des Inventars

(3) 65 % des Inventars

Tab. 1 : Vergleich der Tritium-Durchsätze bei der HTR-
und LWR-Wiederaufarbeitung

Literatur

- [1] J. Wolf "Endlagerung verbrauchter Brennelemente
aus dem AVR-Versuchskernkraftwerk im
Salzbergwerk Asse",
JÜL 1163, Februar 1975
- [2] J. Wolf "Versuchseinlagerung von verbrauchten Brenn-
elementen aus dem AVR-Versuchskernkraftwerk
im Salzbergwerk Asse",
KFA-ICT-415-IB-77, Juli 1977

PROZESSANALYTIK AM BEISPIEL EINER THTR-WIEDERAUFARBEITUNGS-VERSUCHSANLAGE

B.-G. Brodda, P. Filß, H. Kirchner, K. Kroth,
H. Lammertz, W. Schädlich (ICT)

W. Brocke, K. Bürger, H. Halling,
K.H. Watzlawik (ZEL)

K. Pütz (Beratungsbüro für techn. und wiss.
Prozeßrechentechnik)

1. Einleitung

Als im Jahre 1974 die an die analytische Gruppe dieses Instituts gerichteten Forderungen der THTR-Wiederaufarbeitungs-Versuchsanlage einigermaßen klar definiert waren, haben wir mit der Entwicklung eines analytischen Systems begonnen, welches eine solche Anlage in geeigneter Weise bedienen kann.

Diese Entwicklung hat in der Folgezeit zu einem rechnerunterstützten Laborautomatisierungssystem mit der Bezeichnung RADAR (Remote Analytical Data Aquisition and Reduction) geführt (Abb. 1).

Dieses System soll, soweit es bisher realisiert ist, in einigen Aspekten beschrieben werden.

Dazu werden zunächst die Forderungen des Prozesses und zugehörige Randbedingungen erläutert und dann anhand eines relativ detailliert dargestellten Beispiels der typische Ablauf eines Probenahme-, Probenverfolgungs- und Meßvorganges geschildert.

2. Problemkatalog

Die Grundforderung der Anlagenbauer war natürlich : "Es muß sehr viel, sehr schnell und sehr genau gemessen werden". Damit hatte die Analytik ihre Chance bekommen, nämlich in der Relativierung des Wörtchens 'sehr'.

Ein Resultat dieser Relativierung ist die Aufteilung der Meßaufgaben in zwei Bereiche :

- den der in-line Messungen,

bei denen ohne vorhergehende Probenahme unmittelbar im Prozeßstrom

häufig und
schnell, aber nur
relativ ungenau

gemessen wird, und

- den der off-line Messungen,

bei denen Prozeßproben im Betriebslabor mit

relativ geringem Durchsatz, dafür aber
relativ genau

gemessen werden.

Ein erstes Ziel der geforderten Messungen ist die

unmittelbare Prozeßkontrolle, d.h. die Bereitstellung von
Daten, die einen Soll-Ist-Vergleich des Prozeßzustandes an
charakteristischen Meßpunkten erlauben; diese Daten werden
sowohl in-line als auch off-line ermittelt.

Hierzu gilt eine Randbedingung :

Wegen des völligen Fehlens einschlägiger Erfahrungen mit einer
THTR-Wiederaufarbeitungsanlage wird bewußt auf jedwede closed-
loop Prozeßsteuerung aufgrund in-line oder off-line ermittelter
Meßergebnisse verzichtet. Soweit die Fortführung des Prozesses
Meßergebnisse benötigt, müssen diese vor Ablauf einer zulässigen
Frist vorliegen und können dann nur im open-loop Betrieb auf den
Prozeß zurückwirken.

Ein weiteres Ziel ist die

Auswertung und Beurteilung ganzer Wiederaufarbeitungskampagnen,
dazu gehören Trendanalysen und die Bilanzierung besonderen
spaltbaren Materials.

Hier gilt die Randbedingung, daß

aufgrund der beschränkten zur Verfügung stehenden Kapazität der
Entwicklung des der unmittelbaren Prozeßkontrolle dienenden
Teilsystems Vorrang zu geben ist.

Inhalt der geforderten Messungen sind

- Konzentrationsangaben für eine Reihe von in Prozeßlösungen vorkommender Komponenten, wie z.B.
 - der Schwermetalle U, Th und Fe,
 - der freien Säure,
 - der Bestandteile des wiederholt zu verwendenden organischen Extraktionsmittels TBP/Dodekan, sowie dessen Degradationsprodukte,
 - der Bestandteile von sog. Prozeßchemikalien, wie THOREX-Reagenz (HNO_3 , Al^{3+} , F^-) und Waschlösungen,
 - von Spaltprodukt nukliden wie 95-Zr/Nb, 103/106-Ru, 141/144-Ce,
- Spaltstoffbestimmungen für 233/235-U,
- Produktspezifikationen in Bezug auf den Gehalt an Verunreinigungen der die Anlage verlassenden U- und Th-Ströme.

Die für diese Aufgaben anzuwendenden Arbeits- und Meßmethoden müssen einer weiteren Randbedingung genügen :

Die zu bearbeitenden Proben können eine Spaltprodukt-Radioaktivitätskonzentration von bis zu 2000 Ci/Liter aufweisen, was eine Handhabung auch von Milliliter-Mengen im Labor verbietet und statt dessen eine teils weitgehende, teils ausschließliche Bearbeitung in Heißen Zellen erfordert. Daraus folgert die Notwendigkeit der Entwicklung entsprechender Fernbedienungstechnologien, die eine solche Bearbeitung manipulatorbedient oder automatisch ermöglichen.

Abb. 2 macht Angaben über die anzuwendenden Meßmethoden, den Probenfluß und Probendurchsatz pro Kampagne.

Die wichtigsten Meßmethoden und ihre Aufgaben sind folgende :

- Titrationsmethoden (TIT)
 - zur Konzentrationsbestimmung von U, Th und freier Säure,
- Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)
 - zur Konzentrationsbestimmung von U, Th, Fe, Al und anderen Elementen,
- Gaschromatographie (GC)
 - zur Kontrolle des organischen Extraktionsmittels,

- Fluoridbestimmung (FLC, FLH)
in THOREX-Reagenz und anderen Strömen der Salpetersäure-
Rückgewinnungsanlage,
- Produktspezifikationsmethoden (PSP)
hierzu zählen Emissionsspektroskopie und Massenspektrometrie,
- Strahlungsmeßmethoden
wie Ionisationskammermessung (ION), Gross- β - und Gross- γ -
Messungen (GBM, GGM), und γ -Spektrometrie (GSC), die über
Gesamt- bzw. Einzelnuklidradioaktivitätsbestimmungen und ent-
sprechende Korrelation von Meßwerten zur Ermittlung der durch
die Solventextraktion erzielten Dekontaminationsfaktoren dienen
sowie die
- Spalturanbestimmung durch selektiven Neutronentransport.

Es werden etwa 2500 heiße und kalte Originalproben pro Kampagne erwartet, die über die Zentral- und Make-up-Magazin genannten Eingangsmagazine auf die verschiedenen off-line-Meßplätze verteilt werden.

Durch Subproben, Parallel- und Standardmessungen ergibt sich dann ein Vervielfacher, der zu einer Zahl von rund 8500 Messungen pro Kampagne führt.

Diese Zahlen entsprechen den Prozeßforderungen und sind möglicherweise unrealistisch hoch, denn es mag zweifelhaft erscheinen, daß ein durch Messungen dieses Umfangs produziertes Datenvolumen noch ausgewertet werden kann.

Jedoch auch nach Reduzierung auf das Wesentliche bleibt noch eine Vielzahl schwieriger Probenhandhabungs- und komplexer Datenorganisations- und -korrelationsaufgaben übrig. So haben wir uns entschlossen, im vernünftigen Rahmen einen Teil der Meßverfahren zu automatisieren, in gewissem Umfang Datenerfassung und -auswertung durch Rechner zu betreiben, jedoch sehr konsequent Probenmanagement und Buchführung in-line und off-line ermittelter Daten durch ein leistungsfähiges Datenverarbeitungssystem auszuführen.

3. Datenverarbeitungssystem

Dessen Gestaltungsrichtlinien orientierten sich nach folgenden Zielsetzungen (Abb. 3) :

- Erhöhung der Transparenz des Prozeßgeschehens durch rechnerunterstützte in-line Behälterkontrolle und Behälterüberwachung,
- Erhöhung der Transparenz des Analytikbetriebes durch gezielte Zugriffsmöglichkeit auf Proben- und Analysendaten, die rechnerseitig verwaltet werden,
- Entlastung des Betriebspersonals durch rechnerunterstützte Probenmagazinierung, Probenpräparation und Meßdatenerfassung,
- Reduktion umfangreicher Datenmengen auf wenige relevante Daten durch sofortige Datenaufbereitung nach Meßwelterfassung sowie unmittelbare Dokumentation durch Ausgabe von Analysenberichten,
- Verfälschungssichere Zuordnung von Probandaten, Analysenprogrammdateien und Meßwerten durch rechnerinterne Datenorganisation,
- Flexibilität in der Anpassung von Auswerteverfahren an die Unbestimmtheit der qualitativen Zusammensetzung von Analyten,
- Erhöhung der Qualität von Analysenergebnissen durch Einbeziehung statistischer Qualitätskontrollen.

Das Datenverarbeitungssystem unterstützt die verschiedenen off-line Meßverfahren gestaffelt in 4 Ebenen (Abb. 4).

Die 1. Ebene :

Probandatenbuchführung, Probenmagazinierung und
Probenverfolgung

bedient noch sämtliche Experimente.

Dies gilt nicht mehr, zumindest in der gegenwärtigen Ausbaustufe des Systems, für die

2. Ebene :

Probenpräparation unter Bereitstellung von Analysenprogrammdateien und Subprobenverwaltung,

3. Ebene :

On-line Datenerfassung, und

4. Ebene :

Auswertung, Analysenberichte, Ergebnisspeicherung.

Volle Unterstützung durch alle Ebenen ist derzeit nur für wenige, wichtige und auch relativ weitgehend automatisierte Meßverfahren,

nämlich Titration, RFA, Gaschromatographie, Ionisationskammer-, Gross- γ - und Gross- β -Messung, vorgesehen.

Abb. 5 zeigt die Konfiguration der eingesetzten Rechner-Hardware. Sie besteht aus einer PDP 11/40 mit 128 K Kernspeicher als Zentralrechner und einer PDP 11/10 mit 24 K Kernspeicher als Satellitenrechner. Der Satellit verarbeitet in-line-Meßwerte und primäre Probandaten unmittelbar am Prozeß und überträgt seine Daten zum Zentralrechner. Die Dateneingabe vom Prozeß oder von den Experimenten erfolgt wahlweise über Standard CAMAC Interface Module oder über Terminals.

Als Massenspeicher dienen 2 Stapelplatten mit je 10 Millionen Worten und 3 Wechselplatten mit je 1,2 Millionen Worten Speicherkapazität sowie 3 Magnetbandeinheiten.

Ein-/Ausgabeeinheiten sind insgesamt 14 Drucker bzw. alphanumerische oder graphische Bildsichtgeräte, ein schneller Drucker (line-printer) sowie eine schnelle Lochstreifenlese- und -stanzeinrichtung.

System-Software ist Multi-User-Echtzeit RSX-11D auf der PDP 11/40 und RSX-11S auf der PDP 11/10. Haupt- und Subsystem kommunizieren mit Hilfe von DECNET-Software.

Anwender-Programme sind durchweg in FORTRAN geschrieben, nur zeitkritische Teile in Assembler.

Das beschriebene Rechnersystem unterstützt ausschließlich die in-line- und off-line-Analytik der naßchemischen Prozeßzelle der Wiederaufarbeitungsanlage, und die Ausführungen dieses Berichts beziehen sich nur auf diesen Bereich. Hierzu gehören derzeit zwei weitere, an Vielkanalanalysatoren gekoppelte Kleinrechner, auf denen eine Teilauswertung vorgenommen wird; die Zwischenergebnisse werden per Lochstreifen in den Zentralrechner übergeben. Diese Subsysteme sollen durch ein moderneres System mit direkter Rechnerkopplung ersetzt werden.

Ein völlig unabhängiger, rechnergestützter Meßplatz befindet sich an der sog. Eingangszelle der Anlage. Hier wird der Abbrand jeder einzelnen Brennelementkugel über eine Messung der 137-Cs-Linie bestimmt, bevor die Brennelemente zum Verbrennungs-Head-End weitergeleitet werden.

4. In-line-Messungen

In-line-Messungen werden zur Ermittlung von Dichte und Füllstand in den Prozeßlösungsbehältern nach der Einperlmethode und zur Temperaturmessung durchgeführt.

Die Rohmeßwerte werden als proportionale Spannungs- oder Stromsignale auf Streifenblattschreiber der konventionellen Prozeßwerte ausgegeben, stehen jedoch gleichzeitig dem Interruptsystem des Vor-Ort-Rechners zur Verfügung.

Von diesem können sie entweder durch eine Codewort-Bedienung des Operators oder automatisch mit einer Alarmmeldung abgefragt und ausgewertet werden. Diese Auswertung führt zu einem Protokoll entsprechend Abb. 6.

Falls die in dem betrachteten Behälter befindliche Flüssigkeit stöchiometrisch zusammengesetzt ist oder ein Zweikomponentensystem darstellt, wird die Dichte auf die Konzentration der interessierenden Komponenten umgerechnet [1]. Der Füllstand wird mit Hilfe einer Eichfunktion auf Volumen umgerechnet.

Im Falle eines Alarms informiert das Protokoll darüber hinaus über die auslösende Grenzwertüberschreitung.

Wir wollen eine weitere in-line-Methode testen, u.z. die in-line-Polarographie zur Ermittlung des U-Gehaltes im HAW-Strom, räumen diesem Verfahren jedoch wegen der besonders schwierigen Fernbedienungstechnologie und der Unmöglichkeit, es zuvor im kalten Betrieb ausreichend zu simulieren, nicht allzu große Erfolgchancen ein.

5. Off-line-Messungen

5.1 Probendatenbuchführung

Alle off-line Messungen beginnen mit der Probenahme an einer der über 200 Zapfstellen, die zu 90 % im heißen Bereich liegen. Hier werden die Proben in 5 ml fassende Glas- oder Polyäthylenflaschen abgefüllt und identifiziert (Abb. 7).

Dazu trägt jede Flasche ein strichkodiertes Etikett mit einer jeweils anderen sechsziffrigen Zahl, welches an einer sog. Flaschenlesestation (Abb. 8) gelesen wird. Dies wird durch Vorbeidrehen der Flasche am Lesekopf eines mit einer Glasfaseroptik versehenen Lesestiftes bewirkt.

Alle kontrolliert zu handhabenden Primär- oder Sekundärflaschen oder auch anders gestaltete Meßpräparate tragen ein strichkodiertes Etikett und werden auf ihrem Lauf durch die Meßplätze wiederholt identifiziert. Von den Flaschenlesestationen werden etwa 30 Stück in Betrieb sein (Abb. 9).

Mit der ersten Lesung einer Originalflasche bei der Probenahme wird ein Probendatenblock aufgesetzt, welcher Probennummer, Behälter- und Chargennummer, automatisch registrierte in-line-Werte für Dichte, Füllstand und Temperatur sowie Datum und Uhrzeit der Probenahme enthält.

Diese erste Lesung setzt die in Abb. 10 dargestellte Probendatenbuchführung in Gang, welche die Meßproben in den gezeigten 5 Bearbeitungsblöcken der

Probenregistrierung,
Magazinierung,
Probenpräparation,
Datenerfassung und
Auswertung

während ihres Durchlaufs durch die analytischen Verfahren verwaltet.

Die Buchführung beginnt mit der beschriebenen Registrierung der primären Probendaten im Vor-Ort-Rechner und deren Übertragung zum Zentralrechner.

5.2 Zentralmagazin

Parallel dazu werden die Probenflaschen über ein Rohrpostsystem ins Betriebslabor befördert und zunächst in einem Zentralmagazin gesammelt (Abb. 11 und 12).

Dieses befindet sich in einer heißen Zelle und besteht aus 3 Schubladen mit insgesamt 1200 Plätzen, was als maximale Probenpräsenz (einschließlich Standardproben) während einer Kampagne anzusehen ist.

Das Magazin ist rechnerverwaltet. D.h., einlaufende Proben werden über ihr Etikett identifiziert (s. Abb. 10), vom Rechner normalerweise als existierende Probe beglaubigt (sonst erfolgt eine Fehlermeldung) und auf einen freien Magazinplatz eingewiesen.

Dazu wird ein jedem Magazinplatz zugeordnetes Glimmlämpchen eingeschaltet (Abb. 13). Zusätzlich wird der Magazinplatz im Klartext

auf Bildsicht-Terminal ausgegeben für den Fall des Versagens der Glimmlampe.

Nach dem Einsortieren in das Magazin sind die Proben zunächst wieder anonym.

Jeder Experimentator kann sich nun durch einen Dialog mit dem Rechner danach erkundigen, ob eine für sein Experiment vorausbestimmte Probe in einem der beiden Eingangsmagazine vorhanden ist. Ist das der Fall, wird ihm die Flaschennummer mitgeteilt und er fordert die Flasche bei dem betreffenden Magazin an (s. Abb. 10).

Nach Eingang einer Probenbestellung startet der Magazinoperator ein Entnahmeverfahren, welches ihm wiederum den Platz der zu entnehmenden Flasche anzeigt, die er nach Entnahme zur Kontrolle noch einmal liest.

Liegt kein Fehler vor, wird ihm mitgeteilt, wohin er die Probe zu versenden hat.

Beim Experimentator angekommen, tritt die Probe in den Teilbereich der Probenpräparation ein (Abb. 10). Soweit es sich um radioaktive Proben handelt, sind hier im allgemeinen die Handhabungsschwierigkeiten wegen der erforderlichen Fernbedienung am größten.

5.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Ich möchte am Beispiel der RFA zeigen, wie wir dieses Problem behandeln. Bei anderen Meßverfahren liegen die Verhältnisse ähnlich.

Die Radioaktivität der Probenlösungen erfordert für die RFA eine fernbediente Probenpräparation [2], während die Messung selbst an einem im Labor aufgestellten Spektrometer durchgeführt wird.

Die Meßpräparate werden auf einer Probenpräparationsstrecke automatisch hergestellt, wobei ein vorbereitetes Präparationsband benutzt wird (Abb. 14 und 15). Es besteht aus einer einseitig selbstklebenden Polyesterfolie, die mit einer Papierkaschierung abgedeckt ist. Diese Kaschierung hat in regelmäßigen Abständen kreisförmige Ausstanzungen sowie ein zugeordnetes Steuerloch. Das Band ist an den Rändern mit einer Transportperforation versehen. In die Ausstanzungen wird zur Aufnahme der Probelösung ein Zellulosefilter von 20 mm Durchmesser und auf die Unterseite des Bandes in Zuordnung zu jedem Filter ein strichkodierte Etikett geklebt. Jedes Band

trägt 1000 vorbereitete Präparationspositionen.

Im Verlauf der Präparation werden später aus dem Präparationsband Ronden ausgestanzt und zwecks mechanischer Stabilisierung und Aktivitätseinschluß in Trägerrähmchen eingeklebt.

Diese Rähmchen bestehen aus einem Thermoplast und sind auf der Unterseite mit einem Kleber beschichtet. Die konzentrischen Öffnungen, durch welche die Messung erfolgt, sind mit einer 3,5 µm starken Hostaphanfolie zugeschweißt. Beim Ausstanzen der Ronde aus dem Band drückt ein Stanzenstempel diese in das kleberbeschichtete Rähmchen hinein. Die Ronde klebt dicht im Rähmchen und das Filter ist von der Hostaphanfolie abgedeckt. Das Etikett wird mit ausgestanzt und begleitet das Rähmchen weiter.

Die Präparationsstrecke ist in den Abb. 16 und 17 dargestellt.

Nachdem der Operateur die ihm in die Präparationsbox angelieferte Flasche kontrollgelesen hat, werden ihm vom Rechner die Zapf- und Probandaten angegeben sowie Anweisungen zur Behandlung der Probe bezüglich eines ggf. zu verwendenden inneren Standards.

Die Flasche wird in die Haltevorrichtung der Pipettiereinrichtung gesetzt und das Präparationsprogramm gestartet. Eine Folgesteuerung übernimmt zusammen mit dem Rechner nun die weiteren Schritte der Probenherstellung und Weiterverarbeitung vollautomatisch nach dem vom Rechner aufgrund der Flaschenlesung bestimmten Programm.

Dabei wird

- vom Pipetter ein Aliquot von im allgemeinen 50 µl der ggf. zuvor mit innerem Standard vermischten Probelösung auf eines der Filter des Präparationsbandes geträufelt,
- das zugehörige Etikett gelesen und damit das Präparat den im Rechner vorhandenen Probandaten zugeordnet,
- das Band um jeweils eine Präparationseinheit in eine zeitkontrollierte Trockenstrecke transportiert,
- hinter der Trockenstrecke die Bandronde in das Rähmchen gestanzt,
- welches in ein Zwischenmagazin rollt bis vor den Eingabekugelhahn einer Rähmchenrohrpost, die die Rähmchen nach Abruf durch das Spektrometer zu diesem befördert.

Damit haben wir den Teilbereich der Probenpräparation durchlaufen und gehen zu dem der Messung und Datenerfassung über (Abb. 10).

Bevor das Rähmchen jedoch gemessen wird, muß es noch eine Rähmchenlesestation passieren (Abb. 18). Hier wird aufgrund der Etikettennummer die Meßdatenerfassung für diese Probe rechnerseitig vorbereitet.

Nach dieser letzten Lesung wird das Rähmchen automatisch in Meßposition gebracht, gemessen, die Daten zum Rechner übertragen, das Rähmchen ausgeworfen und über eine Entsorgungsrohrpost einem radioaktiven Abfall-Lager zugeführt. Mit dem Rähmchenauswurf wird gleichzeitig eine Anforderung für das nächste zu messende Rähmchen an das Zwischenmagazin gegeben und der Zyklus wiederholt sich automatisch.

Die letzte Etappe ist die Auswertung (s. Abb. 10). Hier wird automatisch nach jeder Messung ein Ergebnisprotokoll ausgedruckt. Sämtliche Ergebnisse werden zwecks späterer Endauswertung abgespeichert.

Mit dieser relativ detaillierten Beschreibung des Experiments RFA sollte beispielhaft ein Behandlungsmuster routinemäßig und in relativ großer Stückzahl zu analysierender radioaktiver Proben aus einer Wiederaufarbeitungsanlage gegeben werden.

Dabei wurde offenkundig technologischen und datenverarbeitungsbezogenen Aspekten der Vorrang gegeben; von chemischen oder physikalischen oder meßtechnischen Problemen war keine Rede. Diese Prioritätsfolge scheint für die Entwicklung solch eines analytischen Systems charakteristisch und auch folgerichtig zu sein. Man sollte sich jedoch davor hüten, ohne gründliche und zusammenhängende systemanalytische Vorbereitung an die Arbeit zu gehen und die chemischen, physikalischen oder meßtechnischen Probleme zu unterschätzen. Bei dieser Spezifikationserstellung müssen kompetente Mitarbeiter aus den Bereichen Prozeß, Analytik und Datenverarbeitung gemeinsam alle relevanten Informationen zusammentragen und systematisieren. Wegen der notwendigen Vorausentwicklung der Analytik - sie muß bereits voll betriebsbereit sein, bevor die Fabrik ihren Probebetrieb aufnimmt - ist es jedoch erfahrungsgemäß schwierig, belastbare Eingangsdaten für die Systemanalyse zu bekommen.

Aus diesem Grunde und in unserem Fall wegen des Experimentalcharakters der zu bedienenden Anlage muß das prozeßanalytische System

sehr flexibel gestaltet werden, was wiederum nur unter gewisser Einbuße an Produktivität zu erreichen ist. Wir haben versucht, hier einen vernünftigen Kompromiß zu finden.

In den folgenden Abschnitten sollen der Vollständigkeit halber einige weitere wichtige Experimente kurz beschrieben werden.

5.4 Titration

Die Gehalte von U, Th und freier Säure in geeigneten Proben werden durch potentiometrische Titration bestimmt.

Für Messungen an radioaktiven Probelösungen wurde ein käuflicher Probenwechsler modifiziert und in eine heiße Zelle eingebaut (Abb. 19 und 20). Das Gerät ist über Lochkarten programmgesteuert. Die Meßelektroden sind an einen im Labor aufgebauten Titrationsautomaten angeschlossen. Die Meßdaten werden on-line vom Rechner erfaßt, automatisch ausgewertet und protokolliert.

5.5 Gaschromatographie

Die Methode wird eingesetzt zur Kontrolle des organischen Extraktionsmittels (TBP/n-Alkan-Gemisch) sowie der radiolytischen Zersetzungsprodukte Mono- und Dibutylphosphorsäure.

Zur Bestimmung der Zersetzungsprodukte wird eine chemische Proben- vorbehandlung durch Methylierung mit Diazomethan benötigt. Proben- aliquote werden in Aluminiumkapseln aliquotiert und aus einem mit 100 Kapseln bestückbaren Probenwechsler dem Meßgerät zugeführt.

Die zu den kodierten Kapseln gehörenden Rohmeßdaten werden on-line vom Rechner erfaßt, mit Hilfe eines graphischen Displays ausgewertet und protokolliert.

5.6 Fluoridbestimmung

Die Kontrolle des Gehaltes an Fluoridionen in THOREX-Reagenz sowie verschiedenen Strömen der Salpetersäure-Rückgewinnungsanlage wird nach vorheriger destillativer Abtrennung mit Hilfe ionensensitiver Elektroden durchgeführt [3].

Dazu wurde eine fernbediente Apparatur zum Betrieb in einer heißen Zelle gebaut.

Die Meßdaten werden manuell erfaßt und ausgewertet. Der Rechner übernimmt nur die Probenbuchführung.

5.7 Probenahme für die kernphysikalische Analytik

Die kernphysikalischen Experimente der Betriebsanalytik, Gross- β -, Gross- γ - und γ -Halbleitermessungen werden zur Vermeidung störender Untergrundstrahlung laborseitig durchgeführt.

Die am Wiederaufarbeitungsprozeß gezogenen Meßproben (Polyäthylenflaschen mit 5 ml Inhalt) besitzen eine Aktivitätskonzentration bis zu 2 Ci/ml. Da beim Befüllen und beim Versand der Meßproben keinerlei Vorkehrungen gegen Kontaminationen getroffen werden, muß davon ausgegangen werden, daß die Probenflaschen äußerlich stark kontaminiert sind. Um die Proben laborseitig an den verschiedenen Meßstellen ausmessen zu können, müssen sie vorher in kontaminationsfreie Flaschen umgefüllt und entsprechend ihrer Aktivität quantitativ verdünnt werden.

Zu diesem Zweck wird gegenwärtig in eine der heißen Zellen eine Verdünnungs- und Ausschleusapparatur installiert [4]. Auf deren Teilkomponenten soll im folgenden näher eingegangen werden :

A) Schleusstopfen mit Transportsystem (linker Teil der Abb. 21)

Er dient zum Ausschleusen nichtkontaminierter Probenflaschen mit einer Aktivität $\leq 200 \mu\text{Ci}$. Dieser Wert wird als Maximalaktivität angesehen, die im Routinebetrieb ständig im Labor gehandhabt werden kann. Zur Laborseite hin ist der Schleusstopfen mit einem 15 cm dicken Bleimantel abgeschirmt. Im Stopfen befindet sich ein Transportsystem, mit dessen Hilfe Umfüll- und Verdünnungsflaschen zu fünf verschiedenen Positionen befördert werden können (Pos. 1a-5a in Abb. 21) :

1a : Flaschenauswurf (laborseitig);

2a : Flaschenaufgabe (laborseitig);

3a : Meßposition :

hier werden mit einer Ionisationskammer und einem Plastikszintillationsdetektor Dosisleistungsmessungen vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden zur Festlegung des Verdünnungsverhältnisses der Proben verwendet;

4a : Transferposition :

hier werden hochaktive Lösungen in nichtkontaminierte Umfüllflaschen bzw. Aliquote dieser Lösungen in Flaschen mit Verdünnungslösung transferiert;

5a : Flaschenauswurf (boxseitig) :

zur Vermeidung von Kontaminationsverschleppungen durch Aerosole ist der Schleusstopfen sowohl zum Labor als auch zur heißen Zelle hin durch Schleusventile abgedichtet. Diese werden nur zum Umfüllen von Lösungen und zum Ein- und Ausschleusen von Probenflaschen kurzzeitig geöffnet.

B) Pipettersystem mit Koordinatenfahrwerk

Die verschiedenen Aliquotiervorgänge, die zum Umfüllen und Verdünnen der Prozeßlösungen notwendig sind, werden mit einem programmierbaren Pipettersystem durchgeführt. Um zu verhindern, daß Kontaminationen von hochaktiven Proben in nur schwachaktive verschleppt werden - dies würde bei den nachfolgend durchgeführten Kernstrahlungsmessungen zu erheblichen Fehlern führen - muß für jeden Aliquotiervorgang ein neuer Probenahmekörper verwendet werden (Abb. 22). Zu diesem Zweck wird für jeden Aliquotiervorgang durch Herunterfahren des Koordinatenfahrwerks mit einer Schnellverschlußkupplung ein neuer Probenahmekörper aufgenommen. Die Schnellverschlußkupplung ist über eine Kapillarleitung mit dem Pipettersystem verbunden. Zum Schutz gegen äußere Kontamination, die bei Aliquotiervorgängen in die Probenflaschen verschleppt werden könnte, sind die in der Box aufbewahrten Probenahmekörper durch Staubkappen geschützt.

Jeder Entnahme- bzw. Befüllvorgang einer Probenflasche geschieht nun derart, daß durch ein Herunterfahren des Koordinatenfahrwerks Transfer- und Belüftungsnadel des Probenahmekörpers die Gummimembran der Probenflasche durchstechen. Anschließend wird von dem Pipettersystem das gewünschte Flüssigkeitsvolumen über die Transfernadel in den Probenahmekörper aufgenommen bzw. von diesem in die Probenflasche abgegeben.

In horizontaler Richtung kann das Koordinatenfahrwerk samt Pipettersystem und Schnellverschlußkupplung fünf verschiedene Positionen anfahren (rechter Teil in Abb. 21) :

1b : Transferposition :

zum Umfüllen und Verdünnen werden in dieser Position Lösungen in Probenflaschen abgegeben, die im Transportstopfen bereitgestellt werden;

2b : Umfüllposition :

ergibt die Aktivitätsbestimmung der umgefüllten Lösung, daß diese nicht unverdünnt zum Labor ausgeschleust werden kann, so wird die Probenflasche aus dem Transportstopfen in die Box ausgeschleust. In der Umfüllflaschenposition wird dann ein Aliquot dieser Lösung gezogen, welches einer zwischenzeitlich im Transportstopfen bereitgestellten Verdünnungslösung zugesetzt wird;

3b : Zapfposition :

der primär am Prozeß befüllten Zapfflasche wird in dieser Position Prozeßlösung entnommen;

4b : Position zum Auskuppeln der benutzten Probenahmekörper;

5b : Position zum Einkuppeln neuer Probenahmekörper.

Der gesamte Ablauf zur quantitativen Verdünnung und kontaminationsfreien Ausschleusung von Meßproben für die Kernstrahlungsexperimente der Betriebsanalytik wird durch eine programmierbare Steuerung überwacht und teilweise automatisiert. Hierdurch sollen Bedienungsfehler vermieden werden, die zu erheblicher Kontamination und somit möglicherweise zu einer Stilllegung der Apparatur führen könnten.

5.8 Gross- β -Messung

β -Dekontaminationsfaktoren von Prozeßlösungen werden mit Hilfe von Gross- β -Messungen ermittelt. Als Untersuchungsmethode zur Bestimmung von Gross- β -Zählraten wird die Flüssigszintillationsmethode verwendet.

Zur Durchführung der Experimente werden von den ausgeschleusten Proben Aliquote gezogen, die der Szintillatorflüssigkeit - 10 ml INSTAGEL - zugesetzt werden. Zählverluste durch Quenching werden bei einer repräsentativen Spaltisotopmischung vermieden, wenn die Aliquotzugabe unterhalb von 100 μ l bleibt. Bei organischen Proben können noch größere Aliquote eingegeben werden.

Die Gross- β -Zählraten der so vorbereiteten Proben werden mit einem

handelsüblichen TRICARB-Gerät der Firma Packard vermessen. Das Gerät ist on-line gekoppelt an den zentralen Prozeßrechner, an den die Meßergebnisse zur weiteren Auswertung übertragen werden.

Die Flüssigkeitsszintillationstechnik besitzt zur Bestimmung von Gross- β -Zählraten gegenüber anderen Methoden einige Vorteile :

- Die Efficiency beträgt nahezu 100 %; es gelingt deshalb, die untere Nachweisgrenze auf 10 pCi pro Probe herunterzudrücken. Bei einer oberen Nachweisgrenze von 1 μ Ci pro Probe - diese ist durch das zeitliche Auflösungsvermögen der Photovervielfacher und Verstärker gegeben - ergibt sich dann bei einer variablen Aliquotzugabe zwischen 10 μ l und 100 μ l ein dynamischer Anwendungsbereich von 0,1 pCi/ μ l bis 0,1 μ Ci/ μ l. Eine solch große Dynamik der Meßmethode wird auch verlangt, da die Aktivitätskonzentrationen der verschiedenen Prozeßströme äußerst unterschiedlich sein werden.
- Die Probenpräparation ist gegenüber anderen Methoden äußerst einfach. Dieses Argument gewinnt besonders an Gewicht, da während der Kampagnenzeiten bis zu 100 Proben pro Tag ausgemessen werden müssen.

5.9 Gross- γ -Messung

Zur Prozeßkontrolle und zwecks Produktspezifikation wird die Bestimmung der integralen Gammaaktivität (Gross- γ -Messung) gefordert. Wegen der großen Zahl anfallender Proben wird die Meßeinrichtung mit einem Probenwechsler gekoppelt. Da die Proben vor dem Ausschleusen aus der Box auf eine Aktivität unter 200 μ Ci verdünnt werden, muß die Meßeinrichtung die Bestimmung von Aktivitäten in einem Bereich von 1 nCi - 200 μ Ci ermöglichen. Um diesen Bereich zu erfassen, sind zwei Meßstellen mit unterschiedlicher Ansprechwahrscheinlichkeit vorgesehen. Für den Bereich von 1 nCi - 1 μ Ci ist ein 4"x4"-NaJ-Detektor mit Querlochbohrung, für den Bereich von 1 μ Ci - 200 μ Ci ein NaJ-Detektor mit 1" Durchmesser und 4" Höhe vorgesehen.

Die Entscheidung, an welcher Meßstelle die Bestimmung ausgeführt wird, wird nach einer Testmessung mit dem 1"x4"-Detektor gefällt.

5.10 γ -Spektrometrie

Für eine Reihe von Prozeßlösungen wird der Dekontaminationsfaktor

für den Gehalt bestimmter Einzelnuklide gefordert. Die Bestimmung erfolgt γ -spektrometrisch mit Ge(Li)-Detektoren.

Für die Messung von Proben mit einem Aktivitätsgehalt höher als 200 μCi wurde in einer heißen Zelle eine Anordnung aufgebaut, bei der mit Hilfe von Wechselkollimatoren ein passend gewählter Bruchteil der Strahlung ausgeblendet werden kann.

Für die Messung der Proben, die sofort nach der Umfüllung oder nach geeigneter Verdünnung ausgeschleust werden, wurde eine Meßeinrichtung gebaut, bei der jeweils ein Ge(Li)-Detektor mit einem Probenwechsler kombiniert ist. Die Probenwechsler werden an einen PDP 8/I-Rechner, der Bestandteil eines Nuclear Data 50/50-Vielkanalanalysatorsystems ist, angeschlossen.

Für die Messung der Proben in einem Aktivitätsbereich von 1 nCi - 200 μC sind zwei Meßpositionen mit unterschiedlicher Ansprechwahrscheinlichkeit vorgesehen. Die Auswahl der geeigneten Position erfolgt automatisch nach Durchführung einer Testmessung.

5.11 Zerstörungsfreie Spalturanbestimmung durch selektiven Neutronentransport

Für die Ermittlung des Spalturangehalts (^{235}U , ^{233}U) in Kugelbrennelementen, Brennstoffkernen, Brennstoffpulver, Flüssigkeitsproben, Filtern, Abfällen, Niederschlägen und Auflöserückständen ist eine zerstörungsfreie Bestimmung notwendig. Für diesen Zweck wurde eine Apparatur aufgebaut, bei der mit einer Sb-Be-Quelle Neutronen mit einer mittleren Energie von 24 keV erzeugt werden. Diese Neutronen werden in dem umgebenden Material abgebremst und setzen beim Auftreffen auf die zu untersuchende Probe Spaltneutronen mit einer mittleren Energie von 2 MeV frei. Wegen des kleinen Streuquerschnitts von 2,9 barn der Spaltneutronen gegenüber dem Streuquerschnitt von 17,5 barn der Quellneutronen werden diese weit stärker gestreut und thermalisiert als die Spaltneutronen.

Da in Wasser die mittlere freie Streuweglänge der Spaltneutronen vergleichbar ist mit der thermischen Diffusionslänge der abgebremsten Quellneutronen, wird durch Zusatz von 0,4 molarer H_3BO_3 die thermische Diffusionslänge so weit verringert, daß die Anzahl der mit einem BF_3 -Zähler nachgewiesenen Quellneutronen gegenüber der Spaltneutronenzahl vernachlässigt werden kann. Die Nachweisgrenze der jetzt in Betrieb befindlichen Apparatur beträgt 30 mg ^{235}U [5].

Die Arbeiten wurden in besonderer Weise unterstützt durch die Wissenschaftlich-Technische Abteilung der KFA und sind in enger Kooperation insbesondere mit dem Zentrallabor für Elektronik und der Zentralabteilung für Allgemeine Technologie der KFA ausgeführt worden.

Literatur

- [1] B.-G. Brodda
Ermittlung der Eichfunktionen für die in-line Bestimmung von Uran und Thorium in verschiedenen Prozeßströmen der Wiederaufarbeitungs-Versuchsanlage JUPITER, JÜL-968-CT, Juni 1973

- [2] B.-G. Brodda, H. Lammertz, H. Maselter, J. Vieth
Fernbediente und rechnergestützte Präparationsstrecke für Röntgenfluoreszenz-Meßproben einer Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitungsanlage, Kerntechnik 19, 433-444 (1977)

- [3] D. Ertel, G. Knittel, J. Herling
Eine Routinemethode zur Bestimmung des Fluoridgehaltes von PUREX-Prozeßlösungen, KFK 1678, Juni 1973

- [4] P. Filß, H. Kirchner
Process Control in Fuel Reprocessing Applying Destructive and Non-Destructive Nuclear Physics Determination Techniques, Proceedings of the 21st Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology, Gatlinburg, Tennessee, October 4-6, 1977, pp. 258-265

- [5] P. Filß
NDA Techniques for Irradiated Fissile Material, IAEA-SM-231/17, IAEA International Symposium on Nuclear Material Safeguards, Vienna, October 2-6, 1978

REMOTE
ANALYTICAL
DATA
AQUISITION AND
REDUCTION

Abb. 1 : Laborautomatisierungssystem RADAR

Sample Flow and Throughput Per Campaign

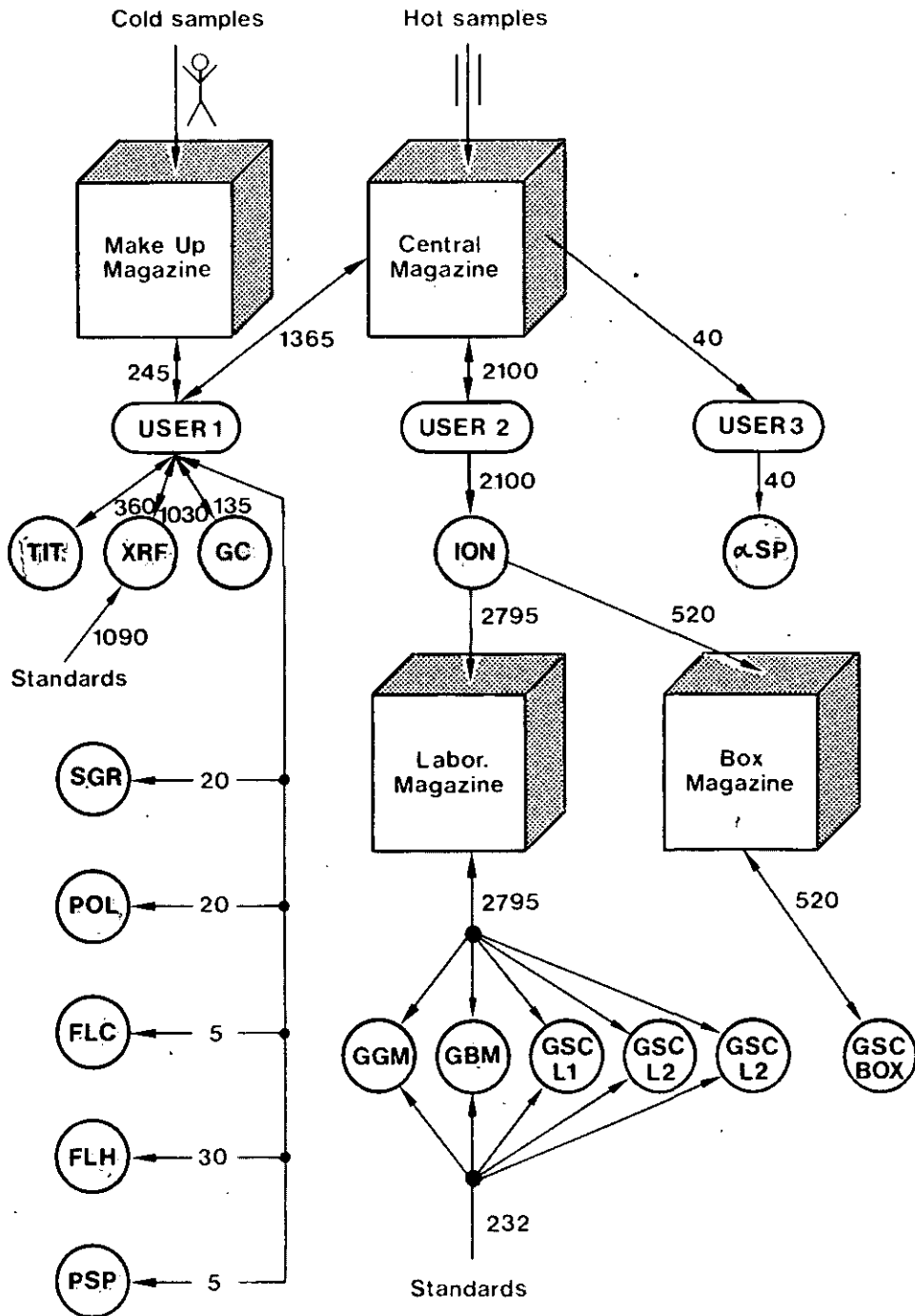


Abb. 2 : Meßmethoden, Probenfluß und -durchsatz für eine Wiederaufarbeitungs-Kampagne

KRITERIEN DES EDV-SYSTEMS

- TRANSPARENZ
- PERSONALENTLASTUNG
- DATENREDUKTION
- VERFÄLSCHUNGSSICHERHEIT
- FLEXIBILITÄT
- QUALITÄTSERHÖHUNG

Abb. 3 : Kriterien des EDV-Systems

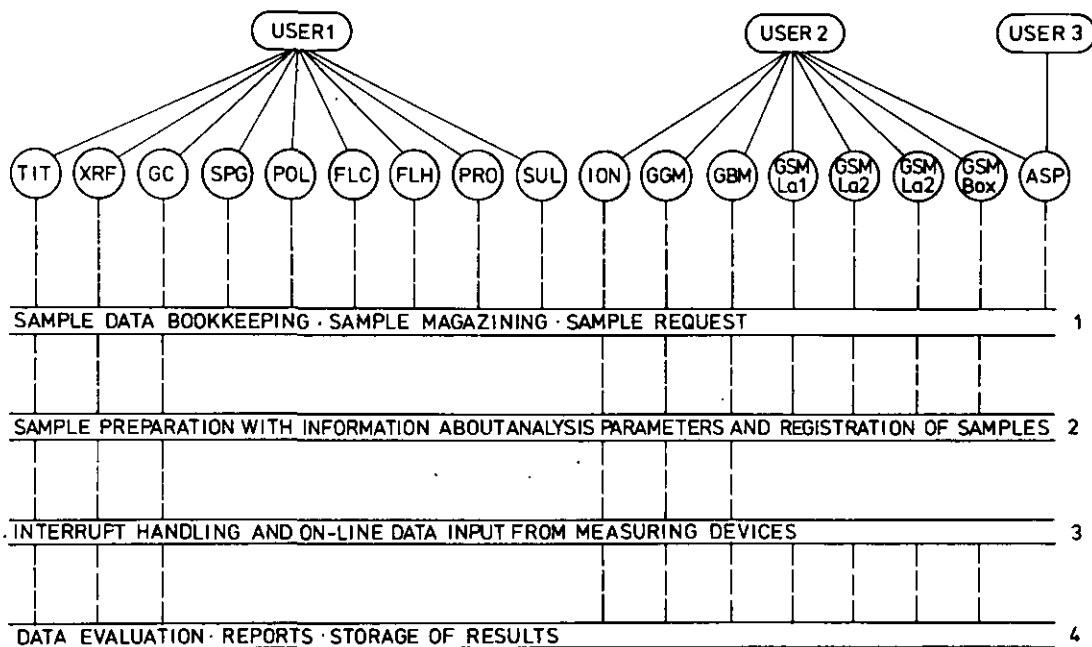


Abb. 4 : EDV-Unterstützungsebenen für off-line Meßverfahren

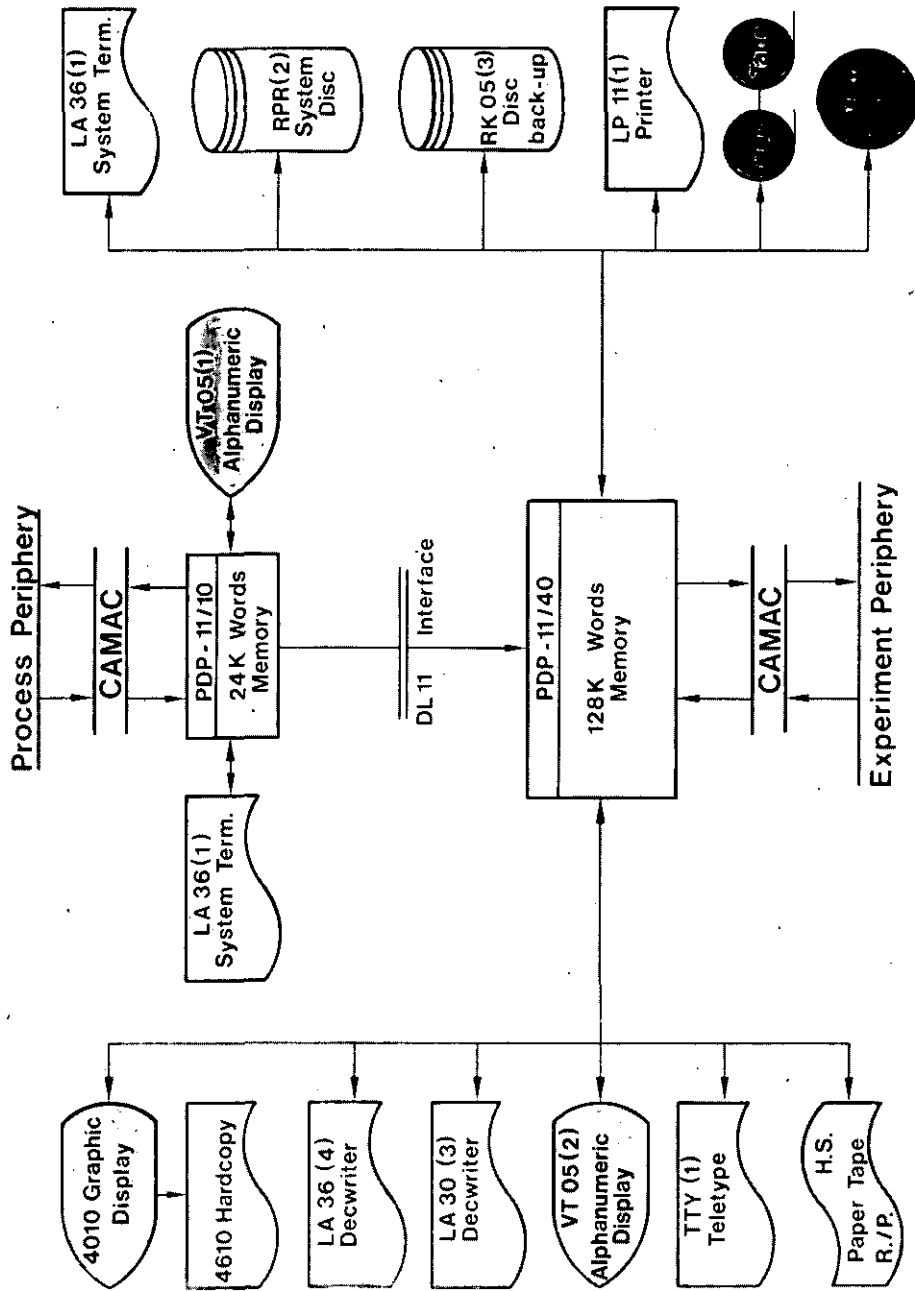


Abb. 5 : Rechner-Hardware-Konfiguration

T A N K P R O T O C O L

DATE: 01.04.77 - TIME: 22.30

TANK-NO. D103 - MEASURED: GLT - MEASUREMENT POINT: D017/B/9 - SAMPLE: NO

TANK RAW DATA: MP1 = 75.34 [%]; MP2 = 61.05 [%]; MT = 45.18 [%]

SP.GR. [G/CCM]	VOL [L]	TEMP [CGR]	REF.-T [CGR]	C O N C E N T R A T I O N			
				THORIUM [G/L] [M]	URANIUM(238) [G/L] [M]	HNO3 [M]	TBP [VOL-%]
1.487	11.03	27.0	20.0	83.85	0.361		

	GMAX	VMAX	TMAX
LIMIT VALUE	1.700	9.800	30.0
MEASURED	1.487	11.03	27.0
DIFFERENCE	.2130	-1.230	3.0
OVERFLOW	-	+	-

Abb. 6 : In-line Behälterprotokoll

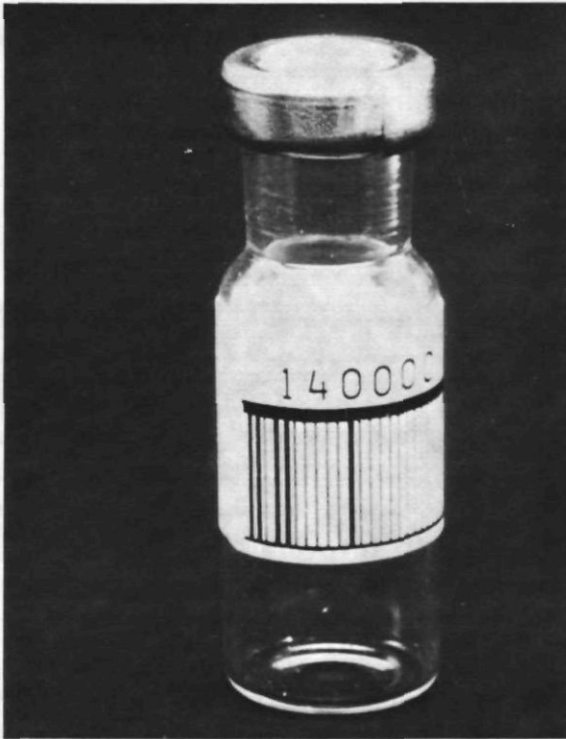


Abb. 7 : 5-ml-Probenflasche

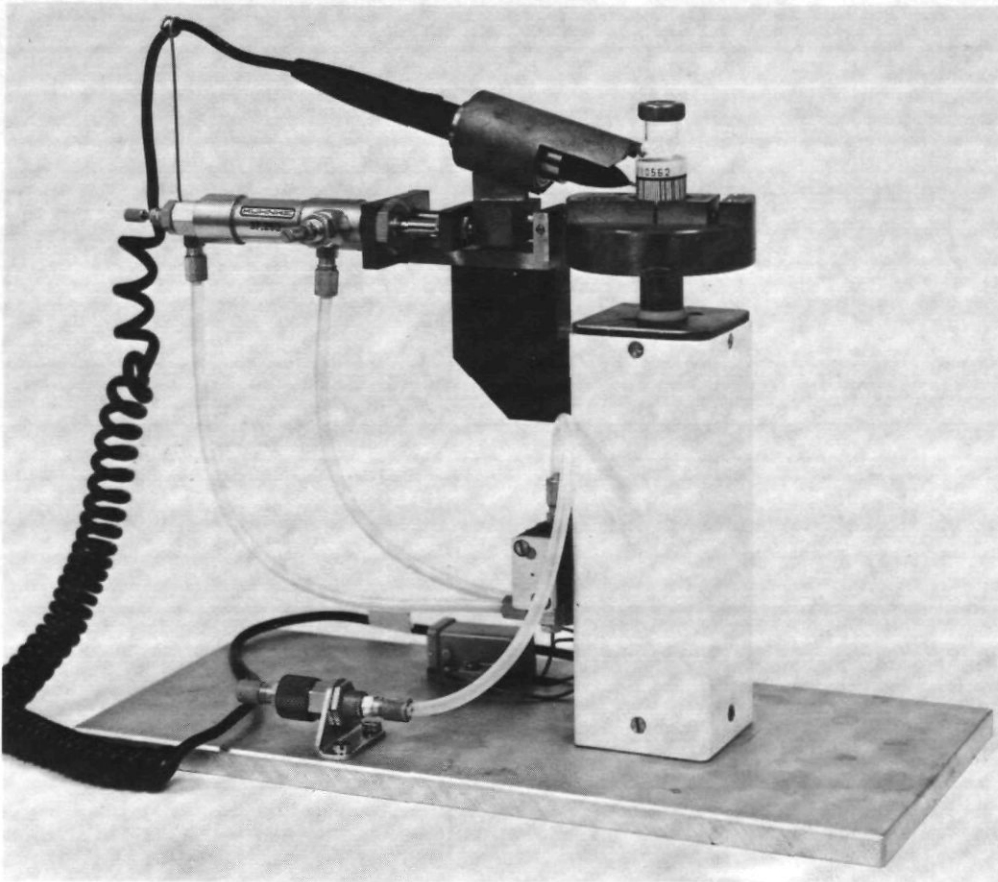


Abb. 8 : Flaschenlesestation

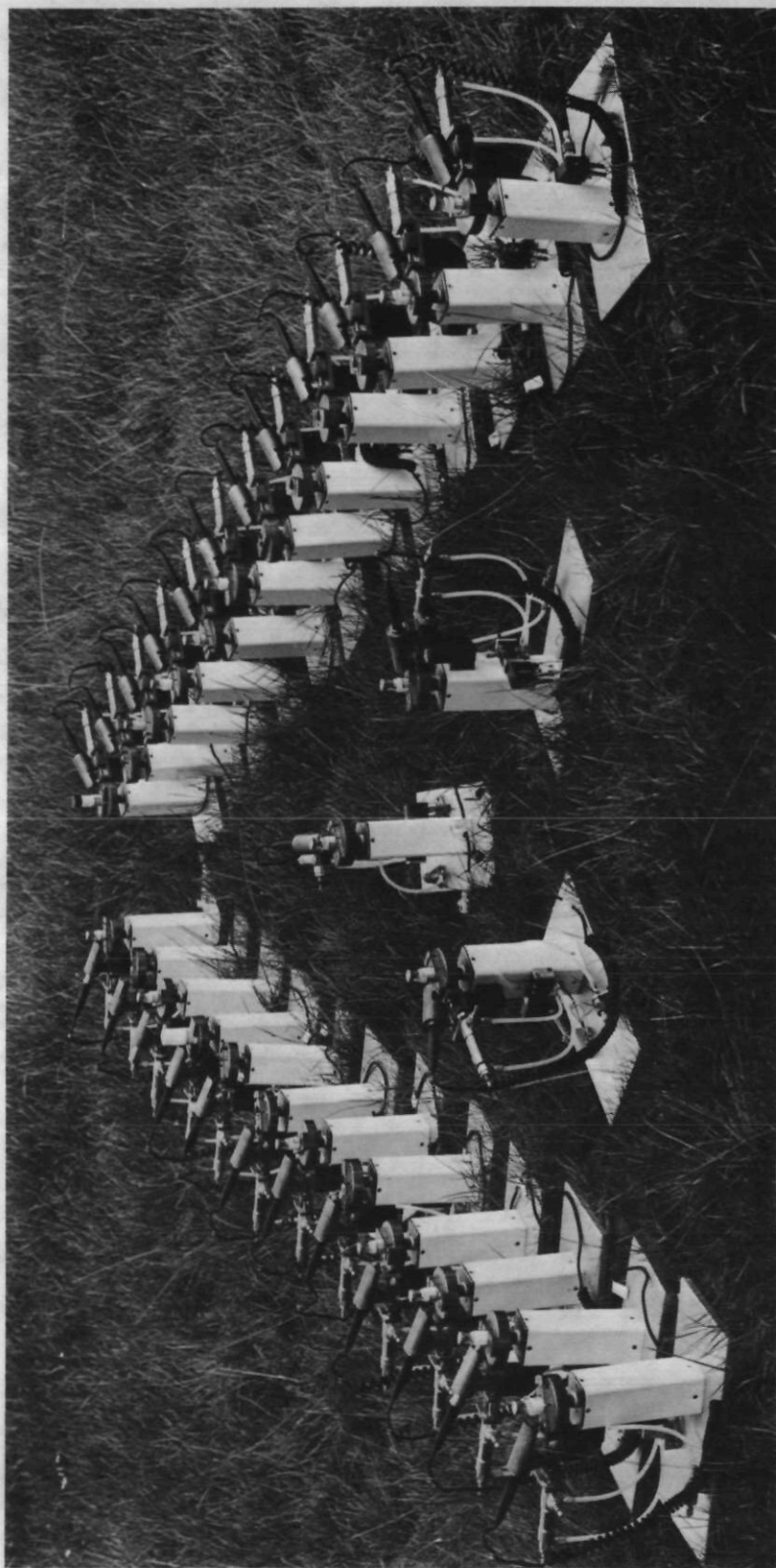


Abb. 9 : Flaschenlesestation

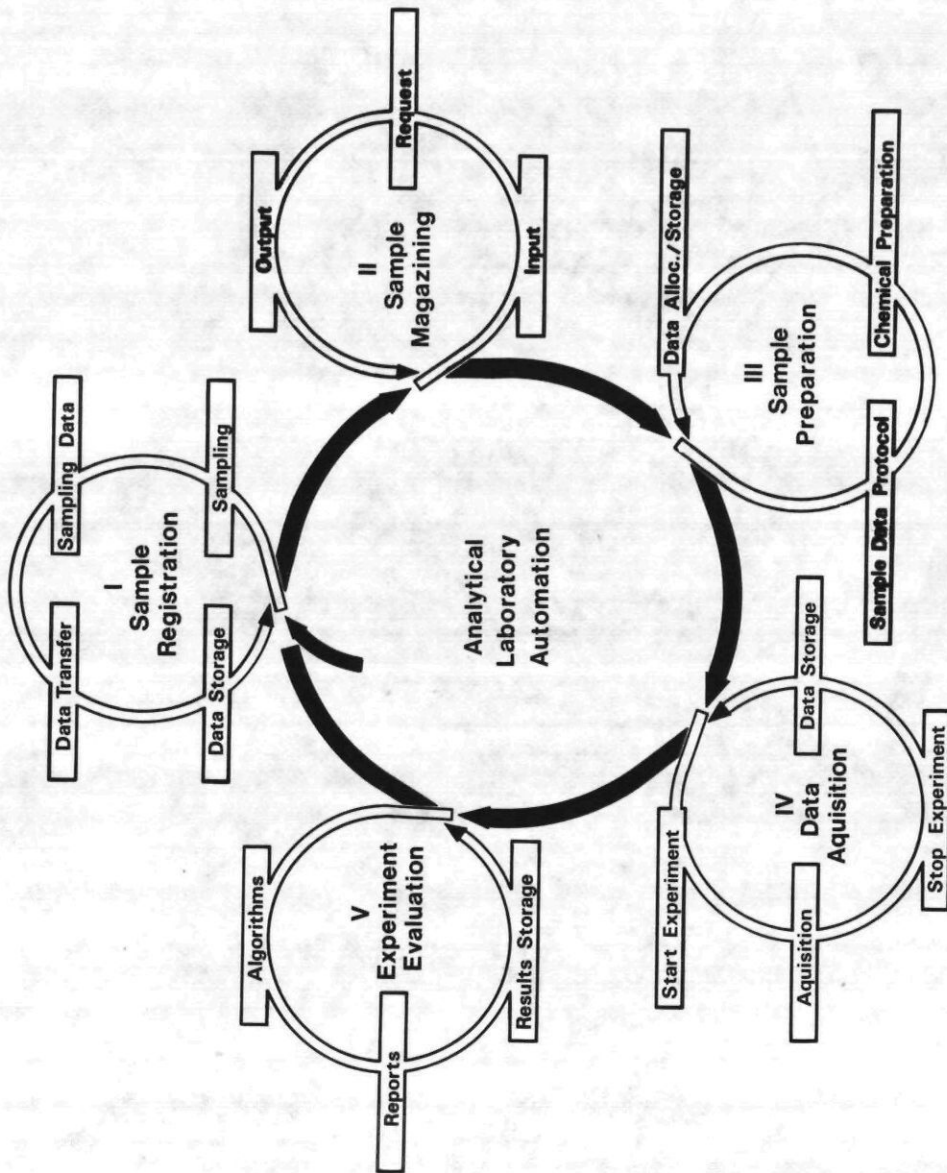


Abb. 10 : Probendaten-Buchführungssystem

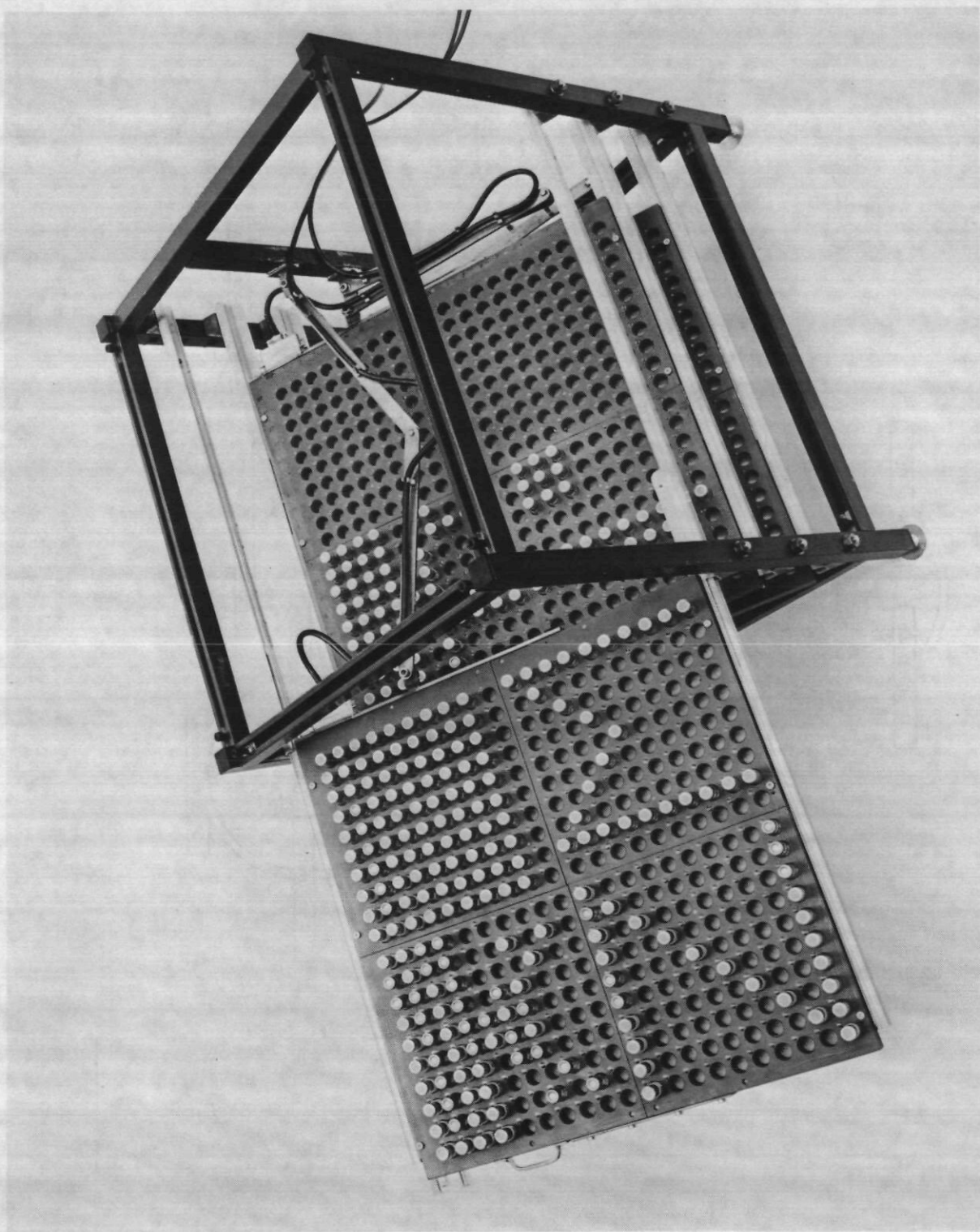


Abb. 12 : Zentralmagazin

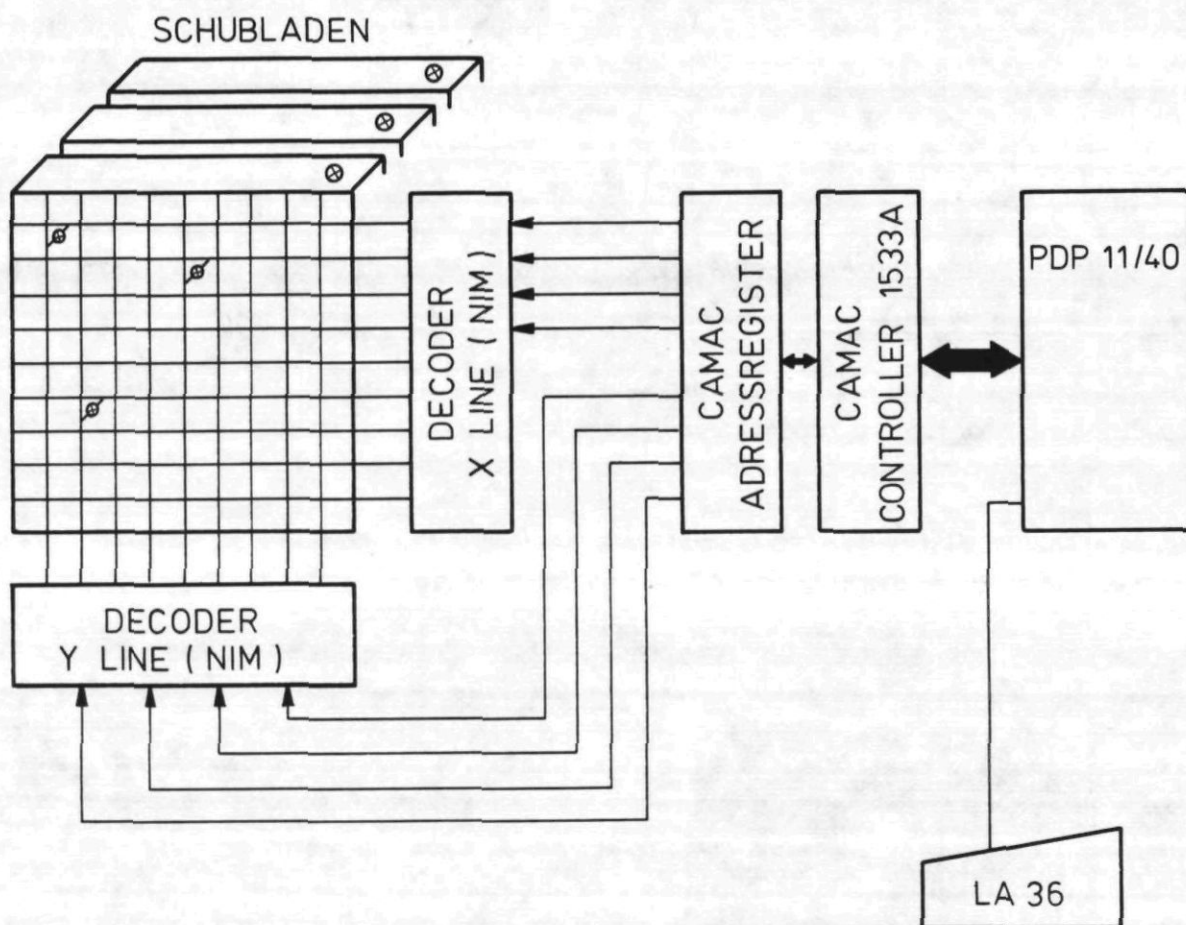


Abb. 11 : Zentralmagazin, Rechnersteuerung



Abb. 13 : Zentralmagazin,
Detail

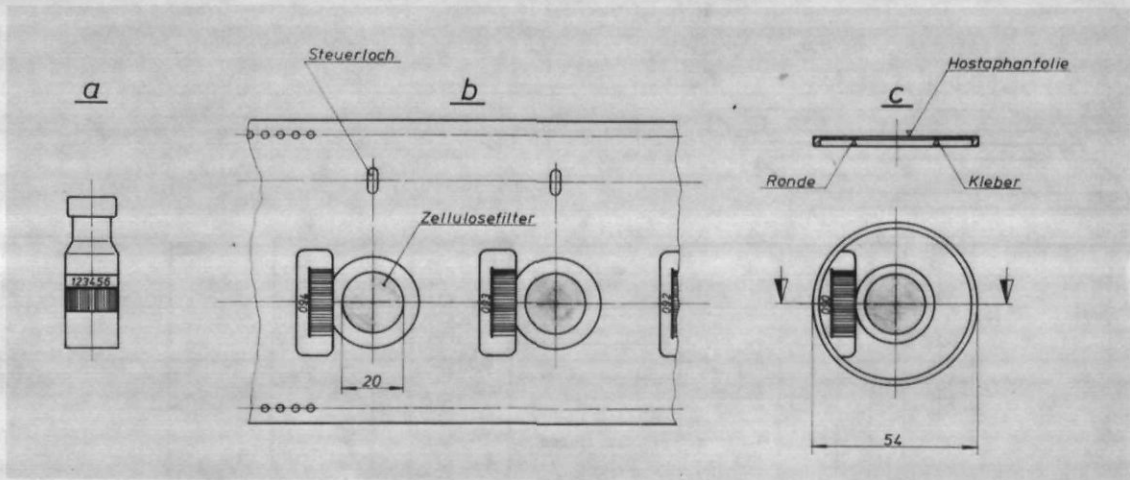


Abb. 14 : RFA-Präparationsband und -rähmchen, schematischer Aufbau

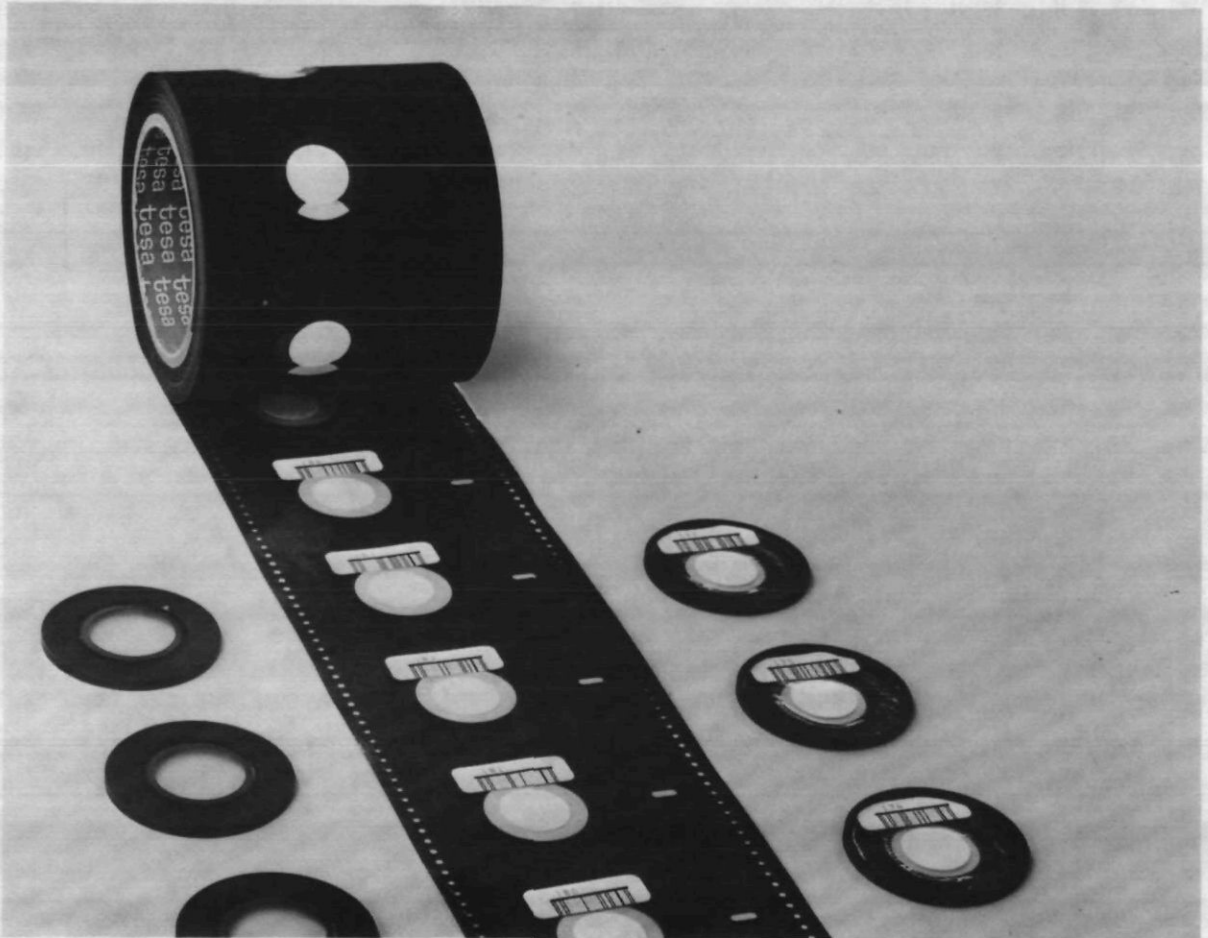


Abb. 15 : RFA-Präparationsband und -rähmchen

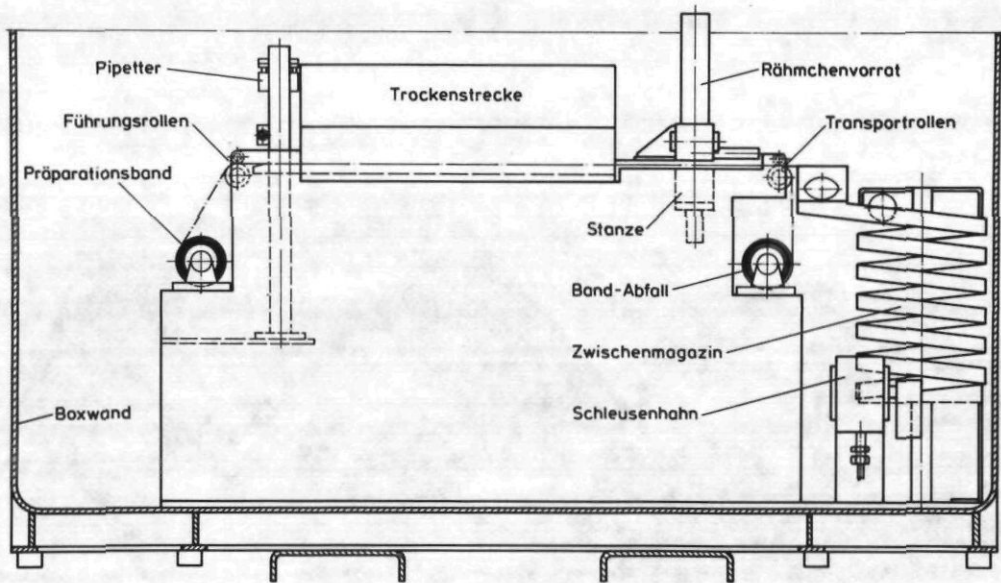


Abb. 16 : RFA-Probenpräparationsstrecke, schematisch

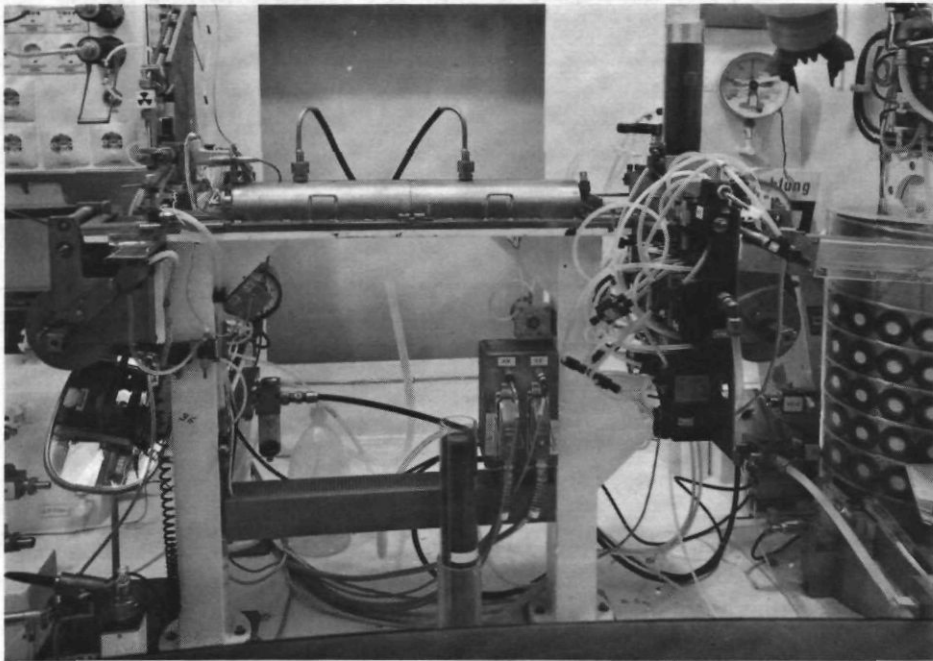


Abb. 17 : RFA-Probenpräparationsstrecke in einer Heißen Zelle

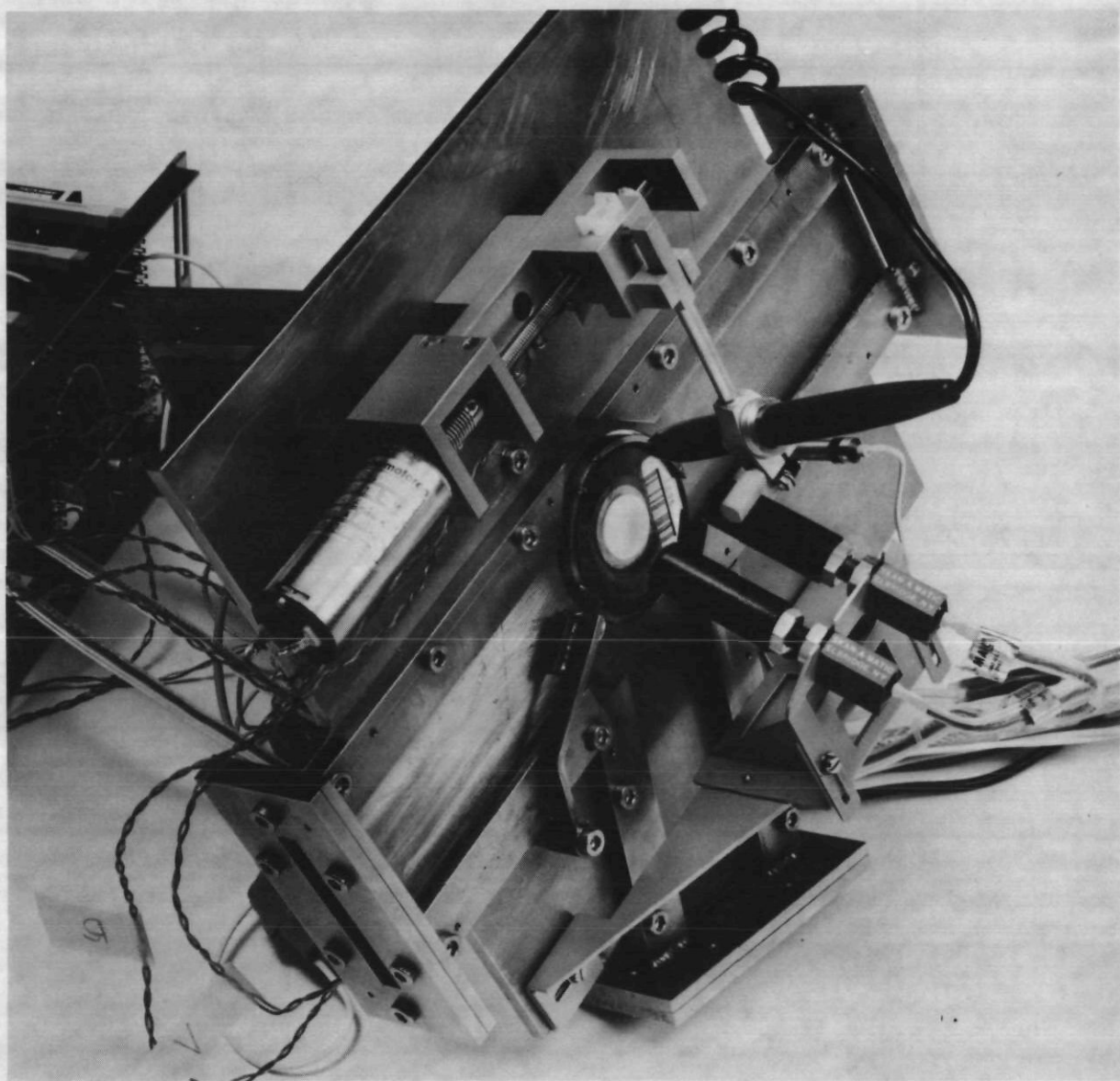


Abb. 18 : RFA-Rähmchenlesestation



Abb. 19 : Titrationsmeßstand, Gesamtansicht

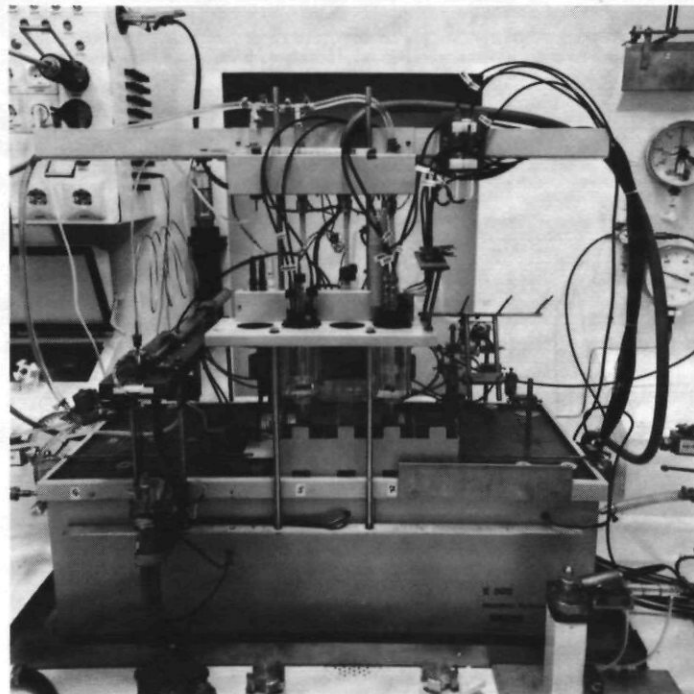
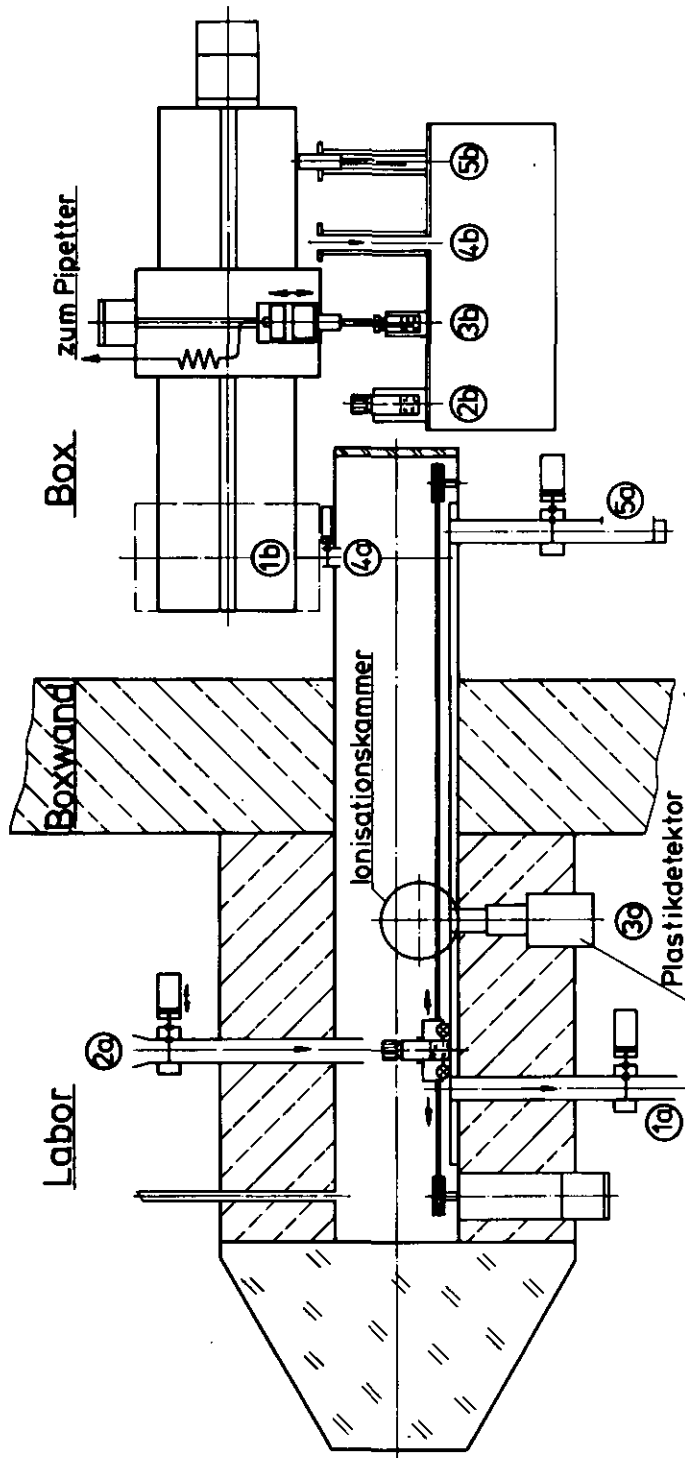


Abb. 20 : Titrationsmeßstand, Probenwechsler in einer
Heißen Zelle



- ①a Flaschenauswurf (Labor)
- ②a Flaschenaufnahme
- ③a Meßposition
- ④a Transferposition
- ⑤a Flaschenauswurf (Box)

- ①b Transferposition
- ②b Umfüllposition
- ③b Zapfposition
- ④b Abwurf-Probekörper
- ⑤b Aufnahme-Probekörper

Abb. 21 : Verdünnungs- und Ausschleusapparatur; links : Schleusstopfen mit Transportsystem, rechts: Koordinatenfahrwerk mit Pipetersystem

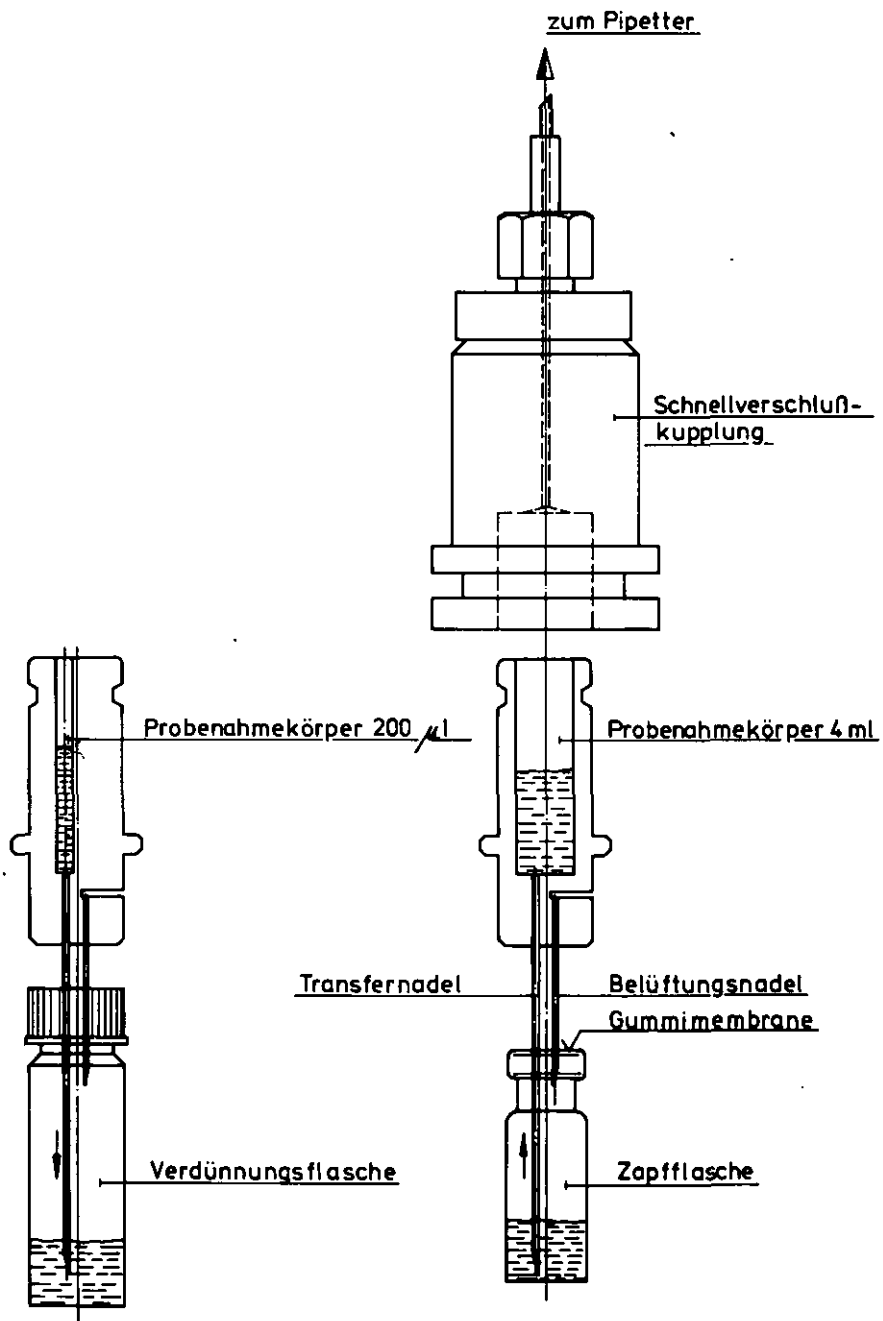


Abb. 22 : Probenahmesystem